

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Daniel DECROOCQ

Première thèse

**Étude de la phase liquide par mesure de la constante diélectrique
et rôle cinétique des propriétés électriques du milieu**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 24 janvier 1968 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs	P. LAFFITTE	Président
	J. C. JUNGERS . . .	} Examineurs
	F. COUSSEMANT . .	
	M. H. LUMBROSO . . .	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554033_0015

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Daniel DECROOCQ

Première thèse

**Étude de la phase liquide par mesure de la constante diélectrique
et rôle cinétique des propriétés électriques du milieu**

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 24 janvier 1968 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE *Président*
J. C. JUNGERS ... }
F. COUSSEMANT . } *Examineurs*
M. H. LUMBROSO }

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY

GRASSE	T Evolution des êtres organisés	BROSSEL	T Physique atomique	THIRY	T Mécanique céleste
PREVOST	T Chimie organique	BUSER	T Physiologie comparée	ABELES	T Physique SPCN
WYART	T Minéralogie et cristallographie	CAMUS	T Physiologie végétale	AMAT	T Thermodynamique
TEISSIER	T Zoologie	CURIEN	T Minéralogie et cristallographie	BALKANSKI	T Physique M. P. C. I
AUGER	T Physique quantique et relativité	POSSOMPES	T Zoologie	LE CORRE	T Electricité
MONNIER	T Physiologie générale	PULLMANN	T Chimie quantique	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité
PIVETEAU	T Paléontologie	TEILLAC	T Physique nucléaire et radioactivité	ECHALIER	T Biologie animale CPEM
ROCARD	T Physique E. N. S.	VILLE	T Econométrie	BARRAUD	T Physique CPEM
CARTAN	T Mathématiques E. N. S.	FREYMANN	T Recherches physiques	DARS	T Géologie structurale et appliquée
LAFFITTE	T Chimie générale	ROLLET	T Chimie minérale	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
N. .	T Géométrie supérieure	Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
COULOMB	T Physique du globe	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes	SIGWALT	T Chimie SPCN
CHRETIEN	T Chimie minérale	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides	BLAQUIERE	T Automatique
BOCQUET	T Zoologie	LUCAS G.	T Géologie	BARUCH	T Physique propédeutique
KASTLER	T Physique E. N. S.	ALLARD	T Chimie physique	ARNOUX	T Physique théorique
EPHRUSSI	T Génétique	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales	SLONINSKY	T Génétique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	BRICARD	T Météorologie	MALLIAVIN	T Mathématiques propédeutiques
LUCAS R.	T Recherches physiques	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie	GAUDEMAR	T Chimie propédeutique
THOMAS A.	T Biologie	M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes	BROSSE	T Mécanique théorique
MORAND	T Physique enseignement	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	ROSCH	T Astronomie
SOLEILLET	T Physique CPEM	MONOD	T Chimie du métabolisme	GUY	T Physique expérimentale
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	BRUN	T Mécanique des fluides I	LAZARD	T Mathématiques MPC
DRACH	T Biologie maritime	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	MOREL P.	T Physique MPC
QUENEY	T Météorologie et dynamique de l'atmosphère	Mme LELONG	T Mathématiques II E. N. S.	ARSAC	T Programmation
GALLIEN	T Embryologie	BELLAIR	T Géologie S. P. C. N.	LEFEBVRE	T Chimie MPC
Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique	BOUSSIÈRES	T Radiochimie	BOK	T Physique fondamentale
THELLIER	T Physique du globe	Mme COUTURE	T Thermodynamique et mécanique	CHAPEVILLE	T Biochimie
PONCIN	T Mécanique générale	FRANC	T Biologie animale CPEM	BENOIT	T Physique CPEM
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	SCHNELL	T Botanique tropicale	RIO	T Chimie CPEM
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	STOLKOWSKI	T Physiologie générale	JAUZEIN	T Géologie ENS
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	ACHER	T Chimie biologique	PREVOST G.	T Biologie cellulaire
CUVILLIER	T Micropaléontologie	BAUDOUIN	T Biologie animale CPEM	FAVARD P.	T Biologie animale CPEM
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique	BEAUMONT	T Biologie animale SPCN	Mme CHARNIAUX-	T Evolution des êtres organisés
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	BLAMONT	T Géophysique ionosphère	COTTON	T Chimie CPEM
VASSY	T Physique de l'atmosphère	BOUREAU	T Botanique	Mlle FICINI	T Astronomie
DESTOUCHES	T Théorie physique	CURIE D.	T Physique MGP	LEQUEUX	T Physique atomique
AMIEL	T Chimie générale	DURAND DELGA	T Géologie	COHEN TANNODJI	T Mathématiques
J. P. MATHIEU	T Physique optique	HELLER	T Physiologie végétale	HERVE	T Astrophysique
COUTEAUX	T Cytologie	TORTRAT	T Calcul des probabilités	TAVERNIER	T Physique PC
CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie	CAILLEUX	T Géologie SPCN	DURAND Michel	T Biologie animale SPCN
FELDMANN	T Biologie végétale marine	MAGNAN	T Physique électricité	PASCAUD	T Physiologie
JOST	T Physiologie comparée	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	Mme PETIT	T Biologie animale CPEM
PORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématiques	Mme CHOQUET-BRUHAT	T Mécanique analytique et mécanique céleste	CAGNAC	T Electricité
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral	Mlle VEIL	T Physiologie générale	FALK-VAIRANT	T Physique nucléaire
CHOUARD	T Physiologie végétale	LWOFF	T Microbiologie	KRASNER	T Mathématiques
MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)	SIESTRUNCK	T Mécanique physique et expérimentale	BENZECRI	T Statistiques
BRELOT	T Analyse supérieure	CABANNES	T Mécanique théorique	VINH MAU	T Physique M. G. P.
EICHHORN	T Botanique	CAIRE	T Géographie physique et géologie dynamique	DUQUESNES	T Physique CPEM
BENARD	T Chimie appliquée	COMOLET	T Mécanique des fluides	SCHUTZENBERGER	T Programmation
DUGUE	T Statistique mathématique	DELLOUE	T Physique de l'exosphère	TREMILLON	T Chimie MPC
SOULAIRAC	T Psychophysique	HOUILLOIN	T Biologie animale	FAYARD	T Chimie MPC
KIRRMANN	T Théories chimiques	OLIVIER	T Anthropologie	BUVET	T Chimie CPEM
CHADEFAUD	T Botanique	SAMUEL	T Mathématiques (E. N. S. Jeunes filles)	AUTHIER	T Minéralogie et cristallographie
Mlle LEBRETON	T Physiologie de la nutrition	DE POSSEL	T Analyse numérique	BONNEFILLE	T Electrotechnique
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	CHARLOT	T Chimie analytique	Mme PUISEUX DAO	T Biologie végétale
DEVILLERS	T Anatomie comparée	CHATELET	T Chimie CPEM	BERGER	T Géométrie supérieure
EHRESMANN	T Topologie algébrique	MATTLER	T Physique SPCN	Mlle LIBERMANN	T Mathématiques
FRANCON	T Physique SPCN	AUBON	T Géologie	DEDONDER	T Biologie cellulaire
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité	DUFOR	T Electronique I. U. T.
GODEMENT	T Mathématiques MGP	BOUGIS	T Biologie végétale marine	SCHAAAL	T Chimie CPEM
PISOT	T Techniques mathématiques de la physique	RIGAUDY	T Villefranche s/mer	BAUCHOT	T Anatomie comparée
ROCH	T Géologie	COLLONGUES	T Chimie SPCN	LANCE	T BV CPEM
SCHATZMANN	T Astrophysique	DUBERT	T Chimie appliquée	GIRAUD	T Botanique E. N. S.
TERMIER	T Géologie générale	NOZIERES	T Biochimie	HULIN	T Physique PC
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	CADIOT	T Physique fondamentale	VIGIER	T Génétique
LENNUIER	T Physique M. G. P.	IVANOFF	T Chimie organique	GUERN	T Biologie végétale
ROUTHIER	T Géologie appliquée	FRANCOIS	T Océanographie physique	LACOMBE	T Physique CPEM
Mme TONNELAT	T Physique théorique	TALBOT	T Zoologie	TAVLITZKI	T Logique mathématique
DXMIER	T Mathématiques M. P. C.	Mme NOUGAREDE	T Génie chimique	ARVIEU	T Biologie cellulaire
SOUCHAY	T Chimie générale	FOURNET	T Botanique	TAXI	T Physique CPEM
AIGRAIN	T Electrotechnique	DEHEUVELS	T Mathématiques MPC	COLLENOT	T B. A. CPEM
BRUSSET	T Chimie systémique	FURON	T Electricité générale	BASSELLIER	T B. A. CPEM
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	Mme GANS	T Mathématiques propédeutiques	BADOUAL	T Chimie propédeutique
Mme CHAIX	T Chimie biologique	GENEVES	T Géologie SPCN	ULRICH	T Electronique I. U. T.
Mme HUREL-PY	T Chimie végétale CPEM	HUPE	T Génétique		T Physiologie végétale appliquée
PANNETIER	T Chimie générale I	HOLLANDE	T Biologie végétale CPEM		
NORMANT	T Chimie générale	LIONS	T Biologie générale		
YVON	T Synthèse organique	MAITTE	T Analyse numérique		
COTTE	T Théories physiques	NICOLAS	T Chimie organique		
DUBOIS J. E.	T Physique électricité	PANGEL	T Géologie appliquée		
LAMOTTE	T Chimie organique physique	RAVIER	T Biologie générale		
OLMER	T Zoologie E. N. S.	MOREL F.	T Pétrographie		
GAUTHIER	T Energétique générale	ROSEAU	T Physiologie comparée		
BARCHEWITZ	T Mécanique appliquée	ROUBINE	T Mécanique théorique des fluides		
	T Chimie physique	SILBERS	T Electronique E. S. E.		
		UEBERSFELD	T Chimie CPEM		
			T Electronique		

LE SECRETAIRE GENERAL : R. POULLAIN



SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION

Chapitre I

LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DES MELANGES LIQUIDES	6
1. L'EXPRESSION DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE D'UN COM- POSE LIQUIDE	9
1. 1. Le traitement des interactions électrostatiques en phase liquide	9
1. 2. L'intervention des interactions spécifiques	11
2. L'EXPRESSION DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE D'UN ME- LANGE LIQUIDE	14
3. LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DES MELANGES IDEAUX	16
3. 1. L'idéalité diélectrique	16
3. 2. Le calcul général de la constante diélectrique des mélanges idéaux	17
3. 3. La constante diélectrique des mélanges binaires idéaux	19
4. LA VALIDITE DES EXPRESSIONS THEORIQUES REGISSANT LES MELANGES IDEAUX	22
5. LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DES MELANGES NON IDEAUX	26

Chapitre II

LA THEORIE ELECTROSTATIQUE DES DIELECTRIQUES LIQUIDES ET LE CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES EN SOLUTION	30
1. LES CRITERES EXPERIMENTAUX DE DISCRIMINATION	31
1. 1. Les propriétés diélectriques de la phase gazeuse et la détermination des moments dipolaires intrinsèques	31
1. 2. Les propriétés diélectriques de la phase liquide et leur contribution à l'établissement de critères de discrimination	33

1. 21.	La constante diélectrique des solvants purs	34
1. 22.	Les propriétés diélectriques des mélanges binaires.	35
2.	LA DETERMINATION DES MOMENTS DIPOLAIRES APPARENTS AU SEIN DES COMPOSES LIQUIDES	40
2. 1.	Les théories classiques et leurs insuffisances.	40
2. 2.	Les modifications apportées à la théorie d'ONSAGER et leurs incidences sur l'échelle de polarité en milieu concentré	44
2. 21.	L'influence du mode de caractérisation des propriétés électriques de l'entourage moléculaire	45
a)	La nature du champ de réaction	47
b)	Les apports du champ de réaction de polarisabilité à l'expression quantitative de la constante diélectrique d'un liquide	51
2. 22.	L'influence de la géométrie moléculaire	54
a)	La traduction de la géométrie moléculaire par le modèle ellipsoïdal	55
b)	Le calcul des champs électrostatiques dans le modèle ellipsoïdal.	56
c)	Le calcul du moment dipolaire global dans le modèle ellipsoïdal.	59
d)	L'expression de la constante diélectrique d'un liquide dans le modèle ellipsoïdal	62
3.	LE CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES APPARENTS A DILUTION INFINIE DANS UN SOLVANT APOLAIRE.	66
3. 1.	Les modalités de calcul.	67
3. 2.	La signification de l'échelle de polarité en milieu dilué	71

Chapitre III

	L'ETUDE DES ASSOCIATIONS MOLECULAIRES PAR LA MESURE DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE	75
1.	LES ECARTS A L'IDEALITE DIELECTRIQUE EN MILIEU CONCENTRE	75
1. 1.	Les écarts négatifs à la linéarité (type m).	76
1. 2.	Les écarts positifs à la linéarité (type M).	81

2. L'ETUDE DES ASSOCIATIONS MOLECULAIRES EN MILIEU DILUE	83
2. 1. L'autoassociation des solutés	84
2. 11. Le comportement diélectrique des solutés hydroxylés	84
2. 12. La dimérisation des acides carboxyliques en milieu apolaire	88
2. 2. La complexation entre solutés	97
2. 21. Etude d'un équilibre de complexation unique	99
2. 22. Etude d'un équilibre de complexation perturbé par la dimérisation des solutés	105
2. 23. Etude de plusieurs équilibres de complexation consécutifs	113

Chapitre IV

LES EFFETS NON SPECIFIQUES DU MILIEU EN CINETIQUE CHIMIQUE 117

1. L'ANALYSE DES EFFETS PHYSIQUES DU MILIEU DANS LES REACTIONS MOLECULAIRES	118
1. 1. La polarité du milieu	119
1. 2. La polarisabilité du milieu	120
1. 3. La polarité et la polarisabilité conjuguées	120
2. L'EMPLOI DES CORRELATIONS DANS L'ETUDE DES EFFETS CINETIQUES DU MILIEU	127
2. 1. Validité de l'échelle cinétique de référence	128
2. 2. Généralité de l'échelle cinétique de référence	128
2. 21. Influence du solvant sur les propriétés spectrales : échelles physiques	129
2. 22. Influence du solvant sur la réaction chimique	130
2. 3. Utilisation de l'échelle cinétique de référence dans l'étude des effets du milieu sur la réaction chimique	132
CONCLUSION	134
BIBLIOGRAPHIE	171

Les résultats présentés dans cet exposé ont été obtenus à l'Université de Louvain au cours de mon séjour dans le laboratoire de Monsieur le Professeur J. C. JUNGERS.

Je suis donc particulièrement heureux de pouvoir lui exprimer en cette circonstance ma profonde gratitude pour la bienveillante attention qu'il n'a cessé de me manifester depuis bientôt dix ans, pour la générosité avec laquelle il m'a initié à la recherche scientifique et m'en a mieux fait comprendre le sens et la mission, pour le rôle primordial joué par ses conseils et ses encouragements dans la conduite de ces travaux, pour la formation scientifique et humaine qu'il m'a permis d'acquérir en me faisant participer activement aux multiples activités de son laboratoire.

Monsieur le Professeur P. LAFFITTE a bien voulu me faire l'honneur de parrainer cette thèse. Je l'en remercie très respectueusement et l'assure de toute ma reconnaissance pour la bienveillance dont il a fait preuve à mon égard et pour l'intérêt constant qu'il a manifesté pour mes travaux.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur F. COUSSEMANT qui, après m'avoir judicieusement orienté à ma sortie de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, a bien voulu accepter de faire partie de mon jury d'examen.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur H. LUMBROSO pour les remarques judicieuses dont il m'a fait bénéficier au cours de nos discussions.

Je tiens à remercier, en la personne de son président directeur général, Monsieur R. NAVARRE, l'Institut Français du Pétrole qui m'a autorisé à préparer cette thèse et a mis à ma disposition les moyens matériels pour la mener à bien, ainsi que Monsieur J. C. BALACEANU, directeur de cet Institut, et Monsieur J. DURANDET, directeur de la division de Physico-Chimie appliquée, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu me témoigner.

Je voudrais également assurer l'Université de Louvain de toute ma gratitude pour l'accueil chaleureux qu'elle m'a réservé.

Enfin, mes remerciements vont à tous mes camarades de laboratoire pour l'aide et les remarques dont ils m'ont fait bénéficier et notamment à I. de AGUIRRE et B. DELMON, ainsi qu'à Chr. LASSAU, Y. DROUGARD et J. PINOT, dont les travaux trouvent diverses illustrations dans ce mémoire.

INTRODUCTION

Le milieu est susceptible d'exercer sur les phénomènes physico-chimiques intervenant en solution des influences multiples d'origines diverses. En effet, alors qu'en phase gazeuse les molécules peuvent être considérées en première approximation comme indépendantes et soustraites à l'action de leurs voisines immédiates, il n'en est plus de même à l'état liquide où se développent alors des forces intermoléculaires plus ou moins intenses qui en assurent notamment la cohésion. Ces interactions moléculaires peuvent éventuellement modifier de manière directe ou indirecte les propriétés caractéristiques de telle ou telle espèce chimique engagée en solution. Parmi ces dernières, les effets du solvant sur l'activité thermodynamique et la solubilité d'un soluté (1), sur le comportement et la dissociation d'un électrolyte (2, 3), sur les fréquences d'absorption, par certains édifices organiques, de radiations ultraviolettes (4), infrarouges (5, 6) ou hertziennes (7), ont fait l'objet d'investigations étendues (8). De même, le fait qu'un grand nombre de systèmes ne donnent pas lieu à réaction en phase gazeuse et que les divers solvants constituent des milieux d'activité inégale pour une même transformation indiquent qu'ils contribuent à l'activation de la réaction chimique dont ils modifient parfois profondément les caractéristiques cinétiques (9).

Par suite, le rendement, la sélectivité et la rentabilité de nombreux procédés industriels, tant de synthèse que de séparation ou de purification, demeurent subordonnés au choix judicieux des solvants utilisés.

Du point de vue fondamental comme du point de vue pratique, il s'avère donc indispensable de préciser plus avant les modalités d'action du milieu dans ces divers domaines de la Chimie Physique. Depuis le début du siècle, on a invoqué, pour tenter de justifier et d'expliquer les effets du solvant, l'influence de diverses propriétés de la phase liquide et principalement celle des propriétés électriques de la solution (10, 11, 12). Une telle démarche semble justifiée puisque les forces d'interaction qui prennent naissance en milieu condensé trouvent leur origine dans les caractéristiques électriques fondamentales des entités chimiques. Toutefois, une estimation rigoureuse et générale de ces forces nécessiterait, dans la description du liquide et des molécules qui le constituent, le recours à des modèles théoriques extrêmement élaborés et elle demeure, par suite, encore inaccessible au calcul. Il est possible néanmoins d'en saisir certains aspects en considérant des concepts physiques plus globaux qui reflètent plus

ou moins fidèlement certaines caractéristiques primordiales de la structure électrique des molécules.

Parmi ceux-ci la polarisabilité α et le moment dipolaire intrinsèque μ_0 d'une molécule, qui sont reliés respectivement à sa dissymétrie électrique induite ou permanente, revêtent une importance particulière.

Ils sont à l'origine des forces d'interaction moléculaires dites de VAN DER WAALS et interviennent à des degrés divers dans certaines propriétés physiques des solutions telles que l'indice de réfraction et la constante diélectrique. C'est d'ailleurs en fonction de cette seule constante diélectrique que l'on a voulu, en dépit d'un manque évident de réussite, traduire l'effet du milieu sur les réactions chimiques tant ioniques que moléculaires (10, 11, 13, 14).

Conjointement à l'influence de ces facteurs physiques, il faut prendre en considération les effets propres à la structure électrique fine, qui confère à la molécule ses caractères chimiques fondamentaux et qui gouverne les affinités spécifiques entre les constituants de la solution.

C'est ainsi qu'une série de travaux menés au laboratoire, concernant les effets du solvant dans les réactions crypto-ioniques, ont permis de montrer que le milieu agit d'une part par les propriétés électriques générales qu'il confère à la solution (15, 16) ; mais il peut également exercer d'autre part des influences plus spécifiques liées à sa nature chimique propre : en solvatant plus ou moins fortement les réactifs, il entraîne éventuellement leur transformation en des espèces nouvelles, ioniques ou moléculaires, dont il modifie par des actions catalytiques de types divers le comportement dans l'acte réactionnel (17, 18).

Pour reconnaître et analyser ces multiples influences, la seule possibilité pratique consiste à faire varier la nature et la composition du milieu. Une telle opération menée de manière quelconque affecterait simultanément plusieurs facteurs et le résultat serait généralement inexploitable.

Il convient donc de réaliser des substitutions appropriées qui n'entraînent que la variation d'un nombre minimum de propriétés du milieu tout en maintenant les autres fixes. Ainsi, pour étudier isolément l'effet physique du milieu, il est indispensable de s'adresser à des solvants qui, employés à l'état pur ou en mélange, produisent une variation adéquate des propriétés électriques de la phase liquide à l'exclusion de toute interaction spécifique avec les espèces chimiques en solution. De même, pour dégager les effets spécifiques du solvant, il faut réaliser des substitutions au cours desquelles l'effet qu'exercent les propriétés électriques de

la solution évolue de manière connue, ou mieux encore, demeure sensiblement invariable.

Dans la réalisation de milieux répondant à l'un ou l'autre des impératifs précédemment énoncés, comme dans l'interprétation des résultats cinétiques, la nécessité d'une étude concernant les propriétés électriques de la phase liquide, résumées notamment par sa constante diélectrique statique, s'est rapidement imposée. De plus, la mesure des propriétés diélectriques d'un liquide, intimement liées aux caractéristiques électriques moléculaires, constitue une méthode de choix pour déceler les interactions qui s'établissent entre les diverses entités chimiques présentes en solution (19). Les renseignements ainsi obtenus seront donc susceptibles de contribuer à une meilleure compréhension de l'état liquide et des phénomènes qui s'y produisent. Tel est le plan suivi pour l'exposé des résultats obtenus au cours de ce travail.

En premier lieu, nous présenterons les résultats acquis dans l'étude de la constante diélectrique des mélanges de solvants organiques et notamment l'établissement du comportement diélectrique idéal d'un milieu composite. Le chapitre II sera consacré plus particulièrement à la détermination quantitative des moments dipolaires tant en milieu dilué qu'en milieu concentré et, par voie de conséquence, à la recherche et à la justification des modèles théoriques les plus susceptibles de représenter de manière fidèle et pratique la réalité expérimentale. C'est dans le chapitre III que l'on illustrera l'utilisation des méthodes diélectriques dans la détection et l'étude quantitative des interactions moléculaires en phase liquide. Enfin, dans le chapitre IV, nous résumerons brièvement certains aspects de l'action des propriétés électriques du milieu sur les réactions chimiques qui s'y déroulent.

Chapître I

LA CONSTANCE DIELECTRIQUE DES MELANGES LIQUIDES

Les entités réactionnelles présentes en phase liquide subissent de par le milieu une modification de leurs interactions électrostatiques mutuelles et sont sujettes en outre à des influences plus directes de la part des molécules voisines. Parmi celles-ci, on peut distinguer les influences physiques, pas ou peu spécifiques, et les influences chimiques qui se traduisent par une affinité très prononcée entre molécules en solution. Comme la réaction chimique se ramène à une commutation de liaison et, en fin de compte, à un réarrangement plus ou moins important de charges électriques, elle est particulièrement sensible à la configuration électronique des molécules de solvant qui, par les champs électriques qu'elles développent, modifient le comportement des espèces réactionnelles. Il en résulte que l'effet physique du milieu sur les réactions chimiques ioniques et crypto-ioniques peut être rattaché principalement aux propriétés électriques de la solution. Pour traduire quantitativement l'intensité des interactions électriques au sein d'une phase liquide simple ou complexe, il s'avère commode de n'utiliser, du moins dans un premier temps, qu'une seule grandeur physico-chimique qui, tout en étant fonction des propriétés électriques moléculaires, doit être facilement accessible à l'expérience.

La constante diélectrique statique du milieu présente à cet égard des possibilités intéressantes ; elle se trouve, en effet, reliée à la polarité et à la polarisabilité des divers constituants de la solution et sa détermination expérimentale est, compte tenu des appareils commerciaux actuellement disponibles, rapide et fidèle. C'est d'ailleurs à cette propriété que font appel plusieurs développements théoriques traitant des effets du milieu (10, 13).

Si l'on adopte la valeur de la constante diélectrique pour caractériser les interactions électriques au sein du solvant, l'étude de l'effet physique du milieu sur les réactions chimiques s'effectuera sur une série de solutions dont les propriétés diélectriques présentent une gamme de variations importantes. A cette fin, on pourrait en principe modifier la constante diélectrique en passant d'un solvant pur à l'autre ; cette manière de faire présenterait

cependant plusieurs inconvénients. Le recours aux seuls liquides purs permettrait de réaliser certaines valeurs particulières de la constante diélectrique mais ne donnerait pas la possibilité de la faire varier de manière continue. De plus, cette méthode implique que seule la constante diélectrique se modifie d'un solvant à l'autre et elle ignore les actions plus subtiles d'importance variable que ceux-ci sont également susceptibles d'exercer. Enfin, les solvants pourraient présenter des incomptabilités d'ordre physique ou chimique avec les constituants du système. Elles se manifesteraient par un pouvoir dissolvant trop faible ou par l'intervention de réactions parasites diverses.

Il est donc préférable, pour réaliser une variation continue de la constante diélectrique, de s'adresser à des mélanges binaires, ternaires ou plus complexes. Afin de permettre la réalisation rapide et judicieuse de mélanges répondant aux spécifications diélectriques recherchées, il apparaît donc indispensable de pouvoir cerner a priori la valeur de la constante diélectrique du milieu, connaissant la polarité de ses constituants et sa composition.

Pour éviter une modification concomitante trop marquée des facteurs susceptibles d'intervenir par ailleurs, il convient également de s'assurer que les composants du mélange ne s'influencent pas mutuellement par une action physique ou chimique capable de se refléter dans la cinétique étudiée et n'exercent pas d'interaction spécifique sur les partenaires de la réaction.

Ces renseignements sont généralement obtenus par l'emploi de méthodes auxiliaires basées sur certaines propriétés physico-chimiques des solutions (cryoscopie, calorimétrie, spectroscopies diverses ...). Dans le cas présent, il serait particulièrement intéressant d'effectuer la sélection des solvants et de leurs mélanges, propres à l'étude de l'effet physique du milieu sur une réaction donnée, à l'aide des mesures diélectriques liées à l'expérimentation cinétique. Celles-ci atteindraient donc un double objectif, d'une part, en chiffrant le niveau de polarité du milieu et, d'autre part, en permettant de détecter les interactions spécifiques perturbatrices qui s'établissent entre solvants, entre solvants et partenaires de la réaction et même éventuellement entre réactifs, produits ou catalyseurs engagés à l'état de soluté.

Ces diverses préoccupations nous ont donc conduit à mener en premier lieu une étude expérimentale de la constante diélectrique statique des mélanges liquides impliquant certains solvants organiques usuels.

Les résultats numériques obtenus, notamment pour les mélanges binaires, ont été publiés sous forme de tables (9, 20) et ne seront donc pas repris en totalité dans la suite de cet exposé.

Une interprétation plus fine de ces données expérimentales nécessite la connaissance de la loi idéale de variation de la constante diélectrique d'un mélange en fonction de sa composition et des polarités respectives de ses divers constituants. Ce sont, en effet, les écarts éventuels à cette loi qui révéleront les modifications que subissent les caractéristiques électriques moléculaires des composés en solution.

Les premiers travaux effectués sur ce sujet remontent au début du siècle. On avait alors avancé, entre autres hypothèses, que, dans le cas idéal, la constante diélectrique d'un mélange variait linéairement en fonction de sa composition. Pour exprimer celle-ci, on s'était adressé généralement aux fractions molaires ou aux fractions pondérales, bien que les fractions en volume aient été proposées quelquefois (21). Un tel choix n'est nullement secondaire car, pour des substances de volumes molaires différents, un changement de coordonnées produit une déformation notable des courbes représentatives. Les travaux expérimentaux visant à confirmer tel ou tel type de linéarité n'ont d'ailleurs conduit qu'à des résultats peu concluants (22, 23, 24). Quant aux possibilités inhérentes aux divers traitements théoriques avancés pour rendre compte des propriétés diélectriques statiques de la phase liquide, elles n'ont jamais été exploitées dans cette direction. En effet, dans le cas des mélanges, les théories classiques ont été généralement appliquées à la détermination des moments dipolaires en solution diluée, ou éventuellement en milieu concentré (25), et nullement à la recherche de la loi idéale de variation de la constante diélectrique d'un mélange en fonction de sa composition et des propriétés diélectriques de ses constituants. C'est donc à la résolution de ce problème que nous nous attacherons dans ce chapitre.

A cette fin, l'idée directrice a été d'obtenir l'expression donnant la constante diélectrique d'un milieu à plusieurs constituants par application au cas des mélanges des diverses théories qui ont été proposées pour relier la constante diélectrique d'un composé liquide aux caractéristiques électriques de ses molécules. C'est bien entendu l'accord éventuel avec les faits expérimentaux qui permettra de trancher en faveur de l'une ou de l'autre des lois de variations ainsi déduites. La discussion critique de la validité des traitements classiques concernant les propriétés diélectriques d'une substance liquide étant présentée dans le chapitre II, nous nous contenterons d'en résumer, dans une première section, les points indispensables à la suite de l'exposé.

1. L'EXPRESSION DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE D'UN COMPOSE LIQUIDE.

Le problème posé par l'établissement de la relation liant la constante diélectrique d'un composé liquide à ses propriétés électriques moléculaires a fait l'objet d'un grand nombre de travaux théoriques. La plupart de ceux-ci procèdent d'une trame commune que nous résumerons brièvement.

1.1. LE TRAITEMENT DES INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES EN PHASE LIQUIDE.

La théorie électrostatique relie la constante électrique D à la polarisation volumique p de la substance par l'intermédiaire de l'équation fondamentale :

$$4\pi p = (D - 1) E \quad (I.1)$$

La polarisation volumique, donnée par la formule :

$$p = \frac{N}{V} \cdot \bar{\mu} \quad (I.2)$$

est définie comme étant la somme des projections sur la direction du champ polarisant $\vec{E}$ des dipôles contenus dans l'unité de volume.

Sa détermination repose :

- d'une part, sur l'évolution de la polarité $\bar{\mu}$ présentée par une molécule au sein d'un diélectrique uniformément polarisé, ce qui nécessite notamment le calcul du champ électrostatique dit champ interne $\vec{F}$ auquel elle est soumise.

- d'autre part, sur la détermination de l'orientation moyenne des dipôles moléculaires par rapport à la direction du champ extérieur.

Dans le cas idéal, où l'on peut négliger les effets diélectriques propres à l'organisation locale du liquide, engendrée par les forces de VANDER WAALS ou certaines interactions plus spécifiques, et où l'on peut, par suite, se limiter aux influences purement électrostatiques, le moment dipolaire en milieu condensé $\bar{\mu}$ est obtenu par addition vectorielle du moment intrinsèque $\bar{\mu}_0$ manifesté par la molécule isolée et du moment induit $\bar{\mu}_d$, dû à la distorsion de

de la répartition des charges électriques sous l'action du champ interne :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_o + \vec{\mu}_d \quad (\text{I. 3})$$

Dans l'hypothèse où l'intensité du champ interne est insuffisante pour donner lieu au phénomène de saturation électrique (26) le moment de distorsion $\vec{\mu}_d$ est donné par la relation :

$$\vec{\mu}_d = \alpha \vec{F} \quad (\text{I. 4})$$

où le coefficient de proportionnalité α , appelé polarisabilité moléculaire, caractérise la capacité de réponse de la substance à une sollicitation électrique extérieure.

Quant à l'orientation du dipôle moléculaire $\vec{\mu}$, DEBYE (27, 28) a montré sur la base de la statistique de MAXWELL-BOLTZMANN, que celle-ci est d'autant plus importante que le moment dipolaire et le champ orientant sont plus élevés.

Le problème théorique se ramène donc essentiellement à la détermination du champ électrique s'exerçant sur une molécule au sein d'un diélectrique liquide. Parmi les divers traitements concernant ces questions qui figurent dans la littérature, un certain nombre, que l'on peut considérer comme classiques, ont été soumis à un examen plus approfondi afin d'en discuter les fondements et d'en estimer la validité. Comme nous le verrons ultérieurement, il en ressort que la théorie la plus séduisante, tant par sa simplicité que par son formalisme rigoureux, paraît être celle proposée par ONSAGER (29) dans laquelle l'estimation du champ interne est fondée sur un modèle sphérique à dipôle central. D'après ONSAGER, le champ interne $\vec{F}$ résulte de la superposition d'un champ de cavité $\vec{G}$ exercé par le champ électrique extérieur et d'un champ de réaction $\vec{R}$ dû aux molécules voisines polarisées par le dipôle central (fig. 20). Dans le cas idéal d'un liquide composé de molécules stériquement indéformables et ne donnant pas lieu à des interactions privilégiées avec certaines de leurs voisines immédiates, qui conduiraient à une organisation locale du milieu, la théorie d'ONSAGER mène à l'expression fondamentale :

$$\frac{(D - n^2)(2D + n^2)}{D(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{\mu_o^2}{3kT} \quad (\text{I. 5})$$

où les symboles ont la signification suivante :

D	constante diélectrique du liquide.
n	indice de réfraction infrarouge de la substance.
N	nombre d'Avogadro.
$\bar{V}$	volume molaire.
μ_0	moment dipolaire intrinsèque.
k	constante de Boltzmann.
T	température absolue.

En réalité, les molécules en phase condensée ne peuvent être considérées comme entièrement soustraites à des influences plus spécifiques de leur entourage immédiat et le liquide totalement inorganisé envisagé par ONSAGER ne constitue, bien entendu, qu'un cas limite.

1.2. L'INTERVENTION DES INTERACTIONS SPECIFIQUES.

Au sein d'un composé liquide, certaines molécules voisines seront généralement plus intimement liées sous forme d'agrégats de complexité et de stabilité diverses puisque le spectre des forces intermoléculaires qui les créent s'étend des couplages dipolaires faibles aux véritables liens chimiques.

Cette organisation du milieu se traduira notamment par une modification dans la capacité d'orientation du dipôle moléculaire qui réagira alors à la sollicitation du champ extérieur dans le cadre de l'édifice plus ou moins structuré qu'il forme avec certains de ses voisins. Les conséquences de ce phénomène sur les propriétés diélectriques d'un liquide ont été traduites quantitativement par KIRKWOOD (30) sur la base d'un raisonnement statistique que l'on peut résumer comme suit : une particule de moment dipolaire $\bar{\mu}$ étant au sein du liquide en interaction directe avec η autres molécules, soit $\overline{\cos \gamma}$ la valeur moyenne des cosinus des angles instantanés γ que font, avec la direction du dipôle central, les dipôles voisins. Sous l'action d'un champ électrique, chaque molécule s'orientera comme une particule indépendante douée d'un moment dipolaire $\mu(1 + \eta \overline{\cos \gamma})$. Le terme $(1 + \eta \overline{\cos \gamma})$ affectant la polarité électrique réelle est connu comme le coefficient de KIRKWOOD g.

Sa valeur dépend de nombreux facteurs tels que localisation et intensité des dipôles, géométrie de l'édifice moléculaire, nature des interactions spécifiques diverses entre proches voisins ; elle ne peut donc généralement être calculée a priori.

Afin d'expliciter la signification du coefficient de KIRKWOOD, nous considérerons à titre d'exemple l'interaction entre deux dipôles électriquement indéformables (fig. 1). Une valeur de g égale à 2 correspond à l'orientation en parallèle ($\cos \gamma = 1$) et g égal à zéro, ($\cos \gamma = -1$), à l'orientation anti-parallèle des dipôles. Pour g égal à l'unité ($\cos \gamma = 0$) il y a libre rotation des deux dipôles, l'un par rapport à l'autre.

Conjointement à l'effet exercé sur l'orientation dipolaire (g), les interactions moléculaires spécifiques sont également susceptibles d'apporter leur propre contribution au moment électrique global $\vec{\mu}$. Afin d'en élargir la définition à des cas expérimentaux que nous rencontrons fréquemment dans la suite, nous avons introduit dans l'équation (I.3) deux termes supplémentaires, dits incréments dipolaires spécifiques, dont la valeur n'est que formelle puisqu'ils demeurent le plus souvent inaccessibles au calcul.

Le premier représente les effets propres aux interactions moléculaires spécifiques qui existent au sein du milieu. Celles-ci superposent leur influence aux actions purement électrostatiques traduites par la théorie d'ONSAGER et modifieront, de par leur présence, la polarité de la substance à l'état liquide d'une quantité $\delta\vec{\mu}_A$.

Le second tient compte de la déformation géométrique que subissent en phase liquide certaines molécules polyfonctionnelles dont les dipôles partiels sont susceptibles de tourner plus ou moins librement autour d'une ou de plusieurs liaisons interatomiques. La conformation d'une telle molécule se modifie suivant les propriétés électriques de son entourage entraînant une variation concomitante de la polarité moléculaire $\delta\vec{\mu}_D$.

Dans le cas général d'un composé liquide associé dont les molécules sont stériquement déformables, le moment dipolaire global s'écrit donc :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_o + \vec{\mu}_d + \delta\vec{\mu}_A + \delta\vec{\mu}_D \quad (\text{I.6})$$

Nous appellerons alors moment intrinsèque généralisé la somme vectorielle :

$$\vec{\mu}'_o = \vec{\mu}_o + \delta\vec{\mu}_A + \delta\vec{\mu}_D \quad (\text{I.7})$$

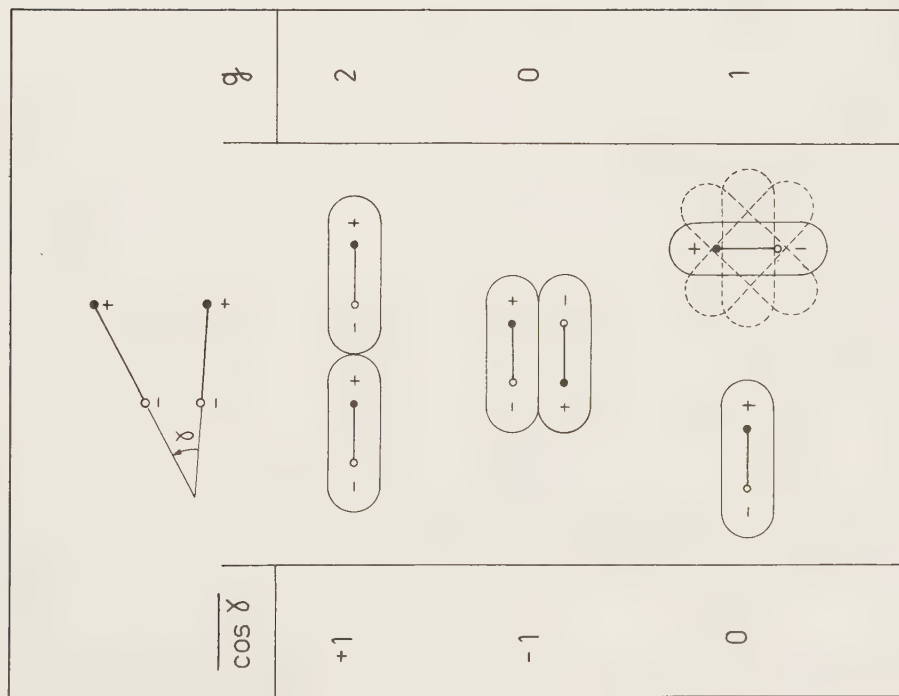


Fig. 1

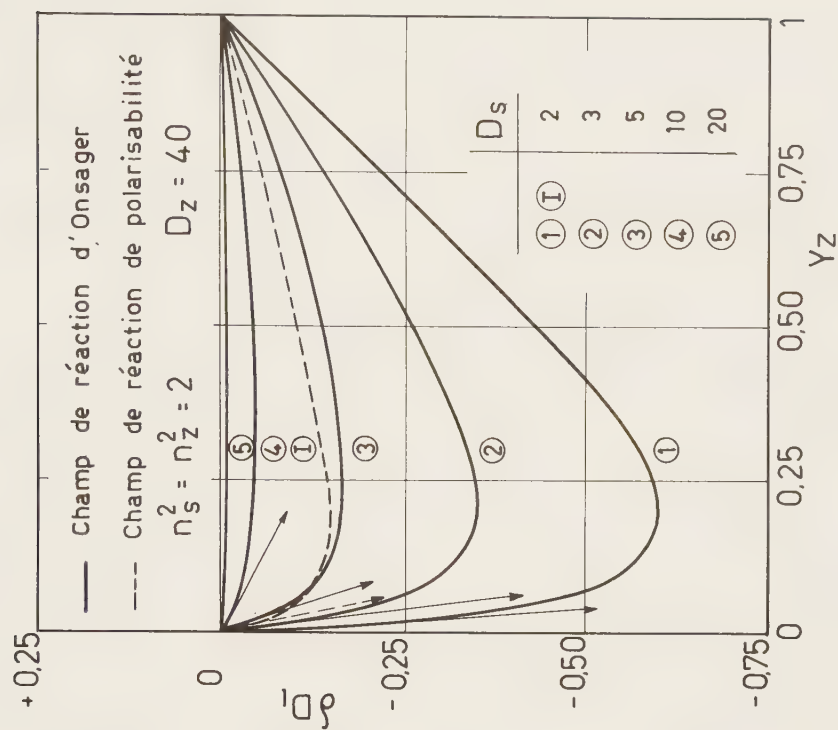


Fig. 2

En exprimant l'influence des interactions spécifiques par le coefficient de KIRKWOOD g et par le moment intrinsèque généralisé $\vec{\mu}_0'$, et en s'adressant à la théorie d'ONSAGER pour traduire les effets purement électrostatiques, on aboutit à l'expression finale :

$$\frac{(D - n^2)(2D + n^2)}{D(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N}{U} \cdot \frac{g\mu_0'^2}{3kT} \quad (I.8)$$

La relation (I.8) s'avère étroitement comparable à l'équation d'ONSAGER classique (I.5). Le terme $(g\mu_0'^2)^{1/2}$ joue le rôle, dans l'équation généralisée, du moment dipolaire intrinsèque μ_0 qui intervient dans la théorie d'ONSAGER. Par analogie, nous l'appellerons moment intrinsèque apparent $\vec{\mu}_a$:

$$\mu_a = \sqrt{g\mu_0'^2} \quad (I.9)$$

L'équation (I.8) devient alors :

$$\frac{(D - n^2)(2D + n^2)}{D(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N}{U} \cdot \frac{\mu_a^2}{3kT} \quad (I.10)$$

Le moment intrinsèque apparent joue dans la théorie des diélectriques un rôle comparable à celui des activités en thermodynamique. Il permet de conserver le formalisme mathématique dégagé à l'aide d'un modèle simplifié de l'état liquide qui fait abstraction des effets diélectriques spécifiques liés à la nature chimique des molécules.

En remarquant que pour les liquides polaires la constante diélectrique est largement supérieure au carré de l'indice de réfraction infrarouge (tableau I), on peut poser en bonne approximation que :

$$(2D + n^2) \cong 2D$$

Dans ces conditions, la relation (I.10) s'écrit sous forme simplifiée :

$$D = n^2 + \frac{4\pi}{18} \cdot \frac{N}{kT} (n^2 + 2)^2 \frac{\mu_a^2}{U} \quad (I.11)$$

La constante diélectrique de substances présentant des indices de réfraction voisins est donc donnée par l'équation linéaire :

$$D = a + bC\mu_a^2 \quad (\text{I. 11'})$$

où a et b sont des constantes et C désigne la concentration molaire en dipôles dans le liquide envisagé. Ainsi, la constante diélectrique d'un solvant polaire apparaît principalement fonction de la concentration en dipôles et de l'intensité de leur moment intrinsèque apparent qui s'identifie, en l'absence d'interactions spécifiques, au moment intrinsèque vrai de la molécule.

En particulier, au sein d'une famille de composés aliphatiques de poids moléculaire croissant, porteurs d'une même fonction polaire, les moments dipolaires intrinsèques sont voisins et la constante diélectrique est essentiellement fonction de la concentration en dipôles, c'est-à-dire du volume molaire.

Dans l'hypothèse où la théorie adoptée pour traduire les actions purement électrostatiques au sein d'un liquide est correcte, la formule (I. 10), qui permet le calcul du moment intrinsèque apparent μ_a , informe sur l'intervention de facteurs plus spécifiques au sein du milieu (couplage dipolaire, association moléculaire, conformations moléculaires diverses, etc...). Sauf compensation fortuite, ils se manifesteront généralement par un écart entre les valeurs des moments intrinsèques apparents et réels.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons envisager l'application de ce schéma théorique au traitement des propriétés diélectriques d'un liquide composite:

2. L'EXPRESSION DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE D'UN MELANGE LIQUIDE.

Le mélange considéré, composé de Z constituants, sera supposé suffisamment homogène pour que la constante diélectrique locale au voisinage de chaque espèce moléculaire puisse être assimilée à la constante diélectrique macroscopique de la phase liquide. Dans ces conditions, on a pu montrer (20, 31), en utilisant le modèle théorique d'ON-SAGER-KIRKWOOD, exposé dans la section précédente, que l'expression de la constante diélectrique D du milieu s'écrit sous la forme :

$$D - 1 = \sum_{i=1}^Z 4\pi\bar{n}_i \left[\frac{D(2D+1)(n_i^2+2)^2}{3(2D+n_i^2)^2} \cdot \frac{g_{im}\mu_{oim}^2}{3kT} + \frac{(n_i^2-1)Da_i^3}{2D+n_i^2} \right] \quad (\text{I. 12})$$

où les symboles ont la signification suivante :

- $\bar{n}_i$ nombre de molécules du constituant i par unité de volume du mélange.
 n_i indice de réfraction infrarouge du constituant i .
 g_{im} coefficient de KIRKWOOD du constituant i en mélange.
 μ'_{oim} moment intrinsèque généralisé du constituant i en mélange défini suivant la formule (I.7).
 a_i rayon du volume d'encombrement moléculaire moyen du constituant i .

Si, de plus, le mélange considéré s'effectue sans variation de volume, l'expression précédente peut être transformée et l'on obtient :

$$\sum_{i=1}^Z \frac{(D - n_i^2)}{2D + n_i^2} Y_i = \sum_{i=1}^Z 4\pi n_i Y_i \cdot \frac{D(n_i^2 + 2)^2}{3(2D + n_i^2)^2} \cdot \frac{g_{im} \mu'_{oim}{}^2}{3kT} \quad (I.13)$$

avec :

- n_i nombre de molécules par unité de volume du constituant i pur.
 Y_i fraction en volume du constituant i dans le mélange.

On notera l'apparition dans la formule (I.13) des fractions en volume qui traduisent la composition du mélange. Ces dernières s'introduisent naturellement puisque la constante diélectrique d'une substance est directement fonction du nombre de molécules par unité de volume.

La constante diélectrique d'un liquide composite s'exprime donc en fonction des facteurs g_{im} et μ'_{oim} qui représentent au sein du milieu les propriétés électriques de chaque constituant. Il convient toutefois de souligner que ceux-ci sont susceptibles de varier avec la composition du mélange. En effet, les coefficients de KIRKWOOD qui caractérisent les états d'orientation intermoléculaires entre proches voisins dépendent de la structure fine du milieu, laquelle évidemment est fonction de sa composition. Quant aux moments dipolaires intrinsèques généralisés, ils sont, d'après leur définition, essentiellement variables avec l'évolution éventuelle en mélange de la géométrie moléculaire et des divers états d'association. Ces termes sont donc, pour une composition donnée, incon-

nus a priori. De plus, ils ne peuvent généralement être estimés de manière indépendante puisque les principales méthodes permettant d'en atteindre les valeurs sont précisément basées sur l'exploitation des mesures diélectriques. Sous la forme considérée, il semble difficile de tester le degré de validité réel de l'équation (I.12) dans la représentation de la constante diélectrique d'un mélange. C'est afin de pouvoir réaliser l'élimination des termes inconnus qui y figurent que nous avons défini une catégorie particulière de mélanges, dits diélectriquement idéaux, dont l'étude fera l'objet du paragraphe suivant.

3. LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DES MELANGES IDEAUX (20, 31).

Les calculs présentés dans cette section ne s'appliquent strictement qu'aux mélanges satisfaisant aux conditions de l'idéalité diélectrique qu'il importe d'explicitier en premier lieu.

3.1. L'IDEALITE DIELECTRIQUE.

Un mélange liquide présentera un comportement diélectrique idéal lorsqu'il répondra réellement ou par compensation aux conditions suivantes :

a) Le mélange peut être considéré comme homogène, c'est-à-dire que la répartition locale des espèces moléculaires est statistiquement identique à la composition globale du milieu. Par suite, la constante diélectrique de tout volume élémentaire de liquide est assimilable à la constante diélectrique macroscopique de la solution.

b) Il y a conservation des volumes lors du mélange qui est donc isochore.

c) Il y a conservation en mélange, réellement ou par compensation, des propriétés électriques moléculaires et intermoléculaires caractérisant chaque composé à l'état liquide pur. Cette invariance se traduit globalement par l'identité suivante, valable quelle que soit la composition du milieu :

$$g_i \mu'_{oi}{}^2 \equiv g_{im} \mu'_{oim}{}^2 \quad (T = \text{Cte}) \quad (\text{I.14})$$

où g_i et μ'_{oi} sont respectivement le coefficient de KIRKWOOD et le moment dipolaire généralisé du constituant i pur.

L'ensemble de ces hypothèses va nous permettre d'atteindre la loi idéale de variation de la constante diélectrique.

3.2. LE CALCUL GENERAL DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DES MELANGES IDEAUX.

D'après les deux premières conditions du paragraphe précédent, un mélange diélectriquement idéal est homogène et isochore. L'expression générale de sa constante diélectrique est donc donnée par l'équation (I.13) introduite précédemment. Dans le cas limite d'un corps pur ($Y_i = 1$), cette équation restitue la relation (I.8) appliquée au constituant i :

$$\frac{(D_i - n_i^2)(2D_i + n_i^2)}{D_i} = 4\pi n_i \frac{(n_i^2 + 2)^2}{3} \cdot \frac{g_i \mu_{oi}'^2}{3kT} \quad (I.15)$$

Pour traiter un milieu à Z constituants, nous disposons donc, outre l'expression fondamentale (I.13), de Z équations, dont la forme générale est donnée par la relation (I.15). Le mélange étudié étant supposé diélectriquement idéal, il satisfait de plus à la condition d'invariance des propriétés électriques de ses constituants qui se traduit, pour chacun d'entre eux par l'identité :

$$g_i \mu_{oi}'^2 \equiv g_{im} \mu_{oim}'^2 \quad (I.24)$$

Compte tenu des équations (I.14) on peut écrire l'expression donnant la constante diélectrique du mélange sous la forme :

$$\sum_{i=1}^Z \frac{(D - n_i^2)}{2D + n_i^2} Y_i = \sum_{i=1}^Z 4\pi n_i Y_i \frac{D (n_i^2 + 2)^2}{3(2D + n_i^2)^2} \cdot \frac{g_i \mu_{oi}'^2}{3kT} \quad (I.16)$$

Mais les seconds membres des équations (I.15) apparaissent précisément dans la relation (I.16) où il est alors possible de les substituer par l'expression qui leur est équivalente. En effectuant cette opération pour tous les constituants du mélange, l'équation (I.16) devient :

$$\sum_{i=1}^Z \frac{(D - n_i^2)}{2D + n_i^2} Y_i = \sum_{i=1}^Z \frac{(D_i - n_i^2)(2D + n_i^2)}{D_i} \cdot \frac{Y_i D}{(2D + n_i^2)^2} \quad (I.17)$$

Posons alors :

$$\sum_{i=1}^Z \frac{D - n_i^2}{2D + n_i^2} Y_i = \frac{D - \bar{n}^2}{2D + \bar{n}^2} \quad (\text{I.18})$$

où $\bar{n}$ représente un indice de réfraction moyen, fonction des constituants du mélange et de sa composition. Compte tenu de (I.18), l'expression (I.17) s'écrit :

$$\frac{D - \bar{n}^2}{2D + \bar{n}^2} = \sum_{i=1}^Z \frac{(D_i - n_i^2) (2D_i + n_i^2)}{D_i} \cdot \frac{Y_i D}{(2D + n_i^2)^2} \quad (\text{I.19})$$

Afin d'alléger les formules mathématiques, nous poserons de plus :

$$(2D + n_i^2) = f_i (2D + \bar{n}^2) \quad (\text{I.20})$$

où le coefficient de proportionnalité f_i , peu différent de l'unité, dépend de la composition du milieu. A l'aide des équations (I.20) la relation (I.19) devient alors :

$$\frac{(D - \bar{n}^2) (2D + \bar{n}^2)}{D} = \sum_{i=1}^Z \frac{(D_i - n_i^2) (2D_i + n_i^2)}{D_i} \cdot \frac{Y_i}{f_i^2} \quad (\text{I.21})$$

Par réarrangement, nous obtenons :

$$D = \sum_{i=1}^Z \frac{D_i}{f_i^2} Y_i + \left[\frac{\bar{n}^2}{2} - \sum_{i=1}^Z \frac{n_i^2}{2} \cdot \frac{Y_i}{f_i^2} \right] + \left[\frac{\bar{n}^4}{2D} - \sum_{i=1}^Z \frac{n_i^4}{2D_i} \cdot \frac{Y_i}{f_i^2} \right] \quad (\text{I.22})$$

où les variables $\bar{n}$ et f_i sont définies par les relations (I.18) et (I.20).

L'équation (I.22) donne l'expression générale de la constante diélectrique des mélanges idéaux que l'on a pu déduire sur la base du modèle électrostatique d'ONSAGER-KIRKWOOD. On remarquera que la constante diélectrique d'un tel milieu est uniquement fonction des constantes diélectriques et des indices de réfraction infrarouges de ses constituants. Or, d'après la forme mathématique de la relation (I.22) et compte tenu de l'ordre de grandeur des constantes diélectriques et des indices de réfraction infrarouges présentés par les solvants usuels (voir tableau I), il s'avère que l'influence des valeurs relatives des indices de réfraction de ses composants sur la constante diélectrique d'un mélange est pratiquement négligeable. De plus, dans le second membre de la relation (I.22), les deux derniers termes sont généralement petits par rapport au premier et seront dits, de ce fait, termes correctifs. Ils peuvent même être négligés dans les mélanges idéaux de composés polaires dont les constantes diélectriques propres sont supérieures à cinq. Si, de plus, les valeurs des indices de réfraction infrarouge ne sont pas trop éloignées, condition qui est généralement respectée, l'équation (I.22) peut alors se réduire, au demi pour cent près, à la forme linéaire en fonction des fractions en volume :

$$D = \sum_{i=1}^Z D_i Y_i \quad (\text{I.23})$$

Par contre, lorsque la phase liquide renferme des composés apolaires ou très faiblement polaires, les termes correctifs entraînent une légère dérive négative à la linéarité qui se renforce aux basses constantes diélectriques. A titre d'illustration, nous justifierons cette discussion dans le cas des mélanges binaires idéaux.

3.3. LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DES MELANGES BINAIRES IDEAUX.

Les deux constituants du mélange seront désignés par les indices S et Z, ce dernier étant toujours relatif au composé de plus grande constante diélectrique. L'équation liant, par l'intermédiaire des fractions en volume, la constante diélectrique de la phase liquide aux constantes diélectriques D_S et D_Z et aux indices de réfraction infrarouge n_S et n_Z s'écrit :

$$D = \frac{D_S}{f_S^2} Y_S + \frac{D_Z}{f_Z^2} Y_Z + \left[\frac{\bar{n}^2}{2} - \frac{n_S^2 Y_S}{2 f_S^2} - \frac{n_Z^2 Y_Z}{2 f_Z^2} \right] + \left[\frac{\bar{n}^4}{2D} - \frac{n_S^4 Y_S}{2D f_S^2} - \frac{n_Z^4 Y_Z}{2D f_Z^2} \right] \quad (I.24)$$

Les constantes diélectriques des solvants organiques courants sont de l'ordre de 2 pour les composés apolaires et peuvent atteindre pour les liquides très polaires plusieurs dizaines d'unités. Quant aux indices de réfraction infrarouges, leurs carrés sont généralement compris entre des bornes extrêmes de l'ordre de 1,90 et 2,60. Un certain nombre de ces données, concernant les solvants organiques utilisés couramment dans les études cinétiques sont présentées dans le tableau I.

Compte tenu des valeurs respectives des diverses variables en présence, le premier terme correctif est absolument négligeable et l'équation (I.24) devient alors :

$$D = \frac{D_S}{f_S^2} Y_S + \frac{D_Z}{f_Z^2} Y_Z + \left[\frac{\bar{n}^4}{2D} - \frac{n_S^4 Y_S}{2D f_S^2} - \frac{n_Z^4 Y_Z}{2D f_Z^2} \right] \quad (I.25)$$

Si, de plus, les indices de réfraction infrarouges sont peu différents (valeur moyenne $\bar{n}$), ce qui est généralement le cas, les coefficients f_S et f_Z sont assimilables à l'unité et nous pouvons donc écrire la relation (I.25) sous la forme :

$$D = D_S Y_S + D_Z Y_Z + \frac{\bar{n}^4}{2} \cdot \left[\frac{1}{D} - \frac{Y_S}{D_S} - \frac{Y_Z}{D_Z} \right] \quad (I.26)$$

soit encore :

$$D_{th} = D_1 + \delta D_1 \quad (I.27)$$

avec :

$$D_1' = D_S Y_S + D_Z Y_Z$$

et :

$$\delta D_1 = \frac{n^4}{2} \cdot \left[\frac{1}{D} - \frac{Y_S}{D_S} - \frac{Y_Z}{D_Z} \right]$$

La constante diélectrique théorique D_{th} d'un mélange binaire est donc la somme de la constante diélectrique D_1 , obtenue par variation linéaire en fonction des fractions en volume, et d'un incrément diélectrique négatif δD_1 dont l'importance dépend essentiellement des valeurs respectives de D_S et D_Z . Si ces dernières sont voisines ou bien supérieures à 5, l'incrément δD_1 peut être négligé et l'équation (I.26) se réduit alors, au demi pour cent près, à une loi de variation linéaire en fonction des fractions en volume :

$$D_{th} = D_1 = D_S Y_S + D_Z Y_Z \quad (I.28)$$

Par contre, si les valeurs de D_S et D_Z sont assez éloignées l'une de l'autre, par exemple dans le cas d'une solution d'un composé polaire dans un solvant apolaire outrès peu polaire, l'incrément δD_1 entraîne alors une dérive négative à la linéarité qui se marque plus particulièrement pour de faibles concentrations en constituant polaire. La figure 2 donne les valeurs théoriques de l'incrément δD_1 dans le cas d'un liquide très polaire ($D_Z = 40$) en solution dans des solvants de constantes diélectriques croissantes. On constate une diminution rapide des écarts à la linéarité lorsque D_S passe de 2 à 5, ceux-ci tendant à devenir négligeables pour des constantes diélectriques supérieures à 5 où l'on se trouve alors dans le domaine d'application de la formule (I.28).

En conclusion à cette étude théorique, il ressort que la constante diélectrique statique d'un mélange liquide de deux composés polaires, répondant aux conditions de l'idéalité diélectrique, doit présenter une variation linéaire en fonction de la composition du milieu exprimée en fractions volumétriques. Dans le cas où l'un des constituants du mélange est apolaire ou très peu polaire, les expressions théoriques introduisent une légère dérive à la linéarité.

Il reste à tester la validité de ces prévisions théoriques en les confrontant avec les conclusions qui se dégagent de notre étude expérimentale, portant sur la constante diélectrique des mélanges binaires ou plus complexes.

4. LA VALIDITE DES EXPRESSIONS THEORIQUES REGISSANT LES MELANGES IDEAUX.

Les résultats expérimentaux obtenus (20) ont permis de confirmer que, pour un nombre important de mélanges binaires de solvants organiques polaires, la constante diélectrique du milieu varie linéairement en fonction des fractions en volume de ses constituants ; de tels mélanges peuvent donc être considérés comme diélectriquement idéaux. Ils mettent généralement en jeu des liquides non associés dont les molécules, géométriquement rigides, sont de structures semblables et portent des fonctions chimiques de propriétés voisines. Quelques exemples significatifs de l'accord enregistré entre les prévisions théoriques et les données expérimentales sont présentés dans les figures 3 et 4. Ils se rapportent à des mélanges binaires idéaux dont les constituants sont des solvants organiques polaires tels que les éthers, les esters carboxyliques, les cétones, les nitriles, les amines, les dérivés nitrés et monohalogénés.

L'idéalité diélectrique est également observée dans des mélanges de composés associés, pour autant qu'ils appartiennent à la même famille chimique. Les modifications intervenant alors au sein du milieu se réduisent à la commutation de liaisons semblables qui respectent sensiblement, par compensation, les propriétés électriques moléculaires et intermoléculaires de chaque composant. C'est notamment ce qui se produit en première approximation, dans les mélanges binaires d'alcools aliphatiques (fig. 5).

Il importe de souligner que l'utilisation des fractions en volume est seule susceptible de conduire à une loi idéale de mélange admettant

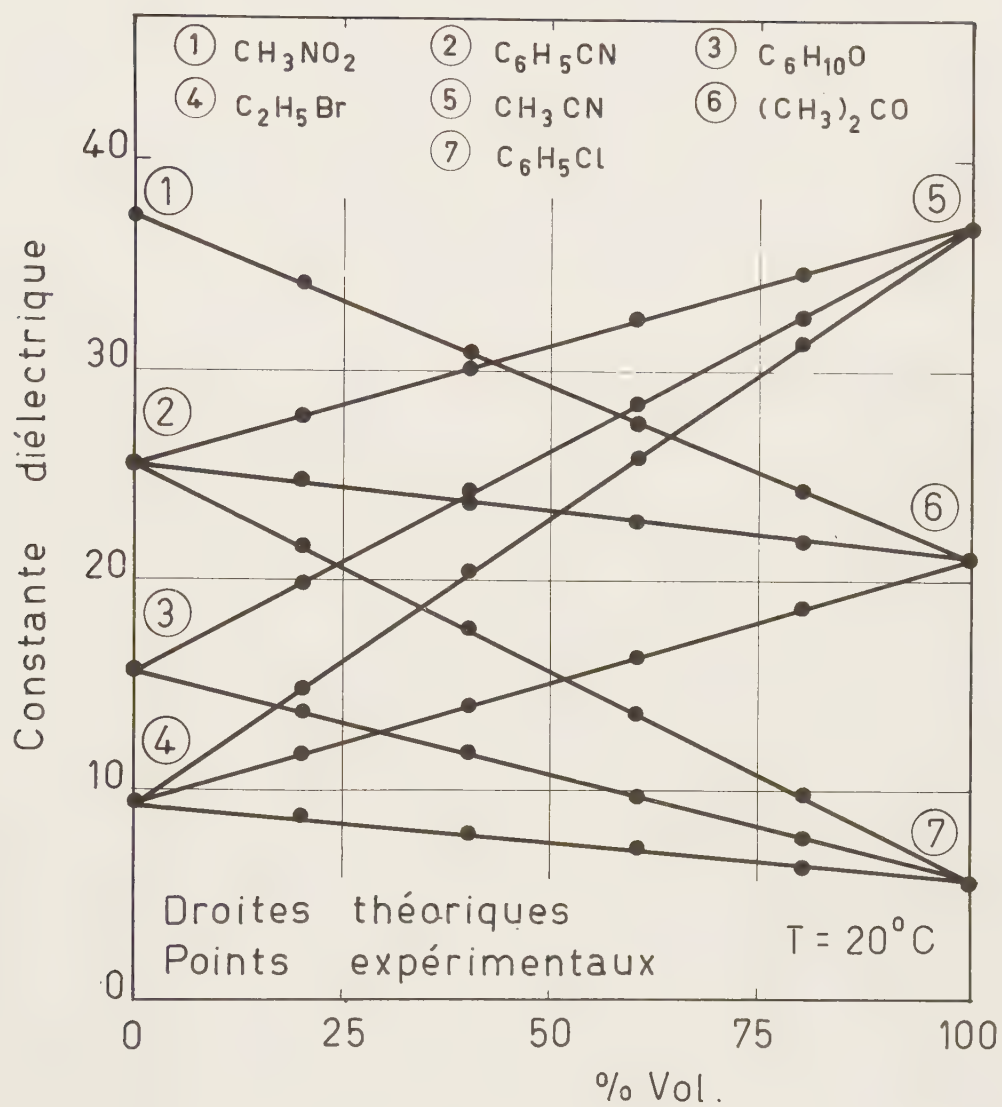


Fig. 3

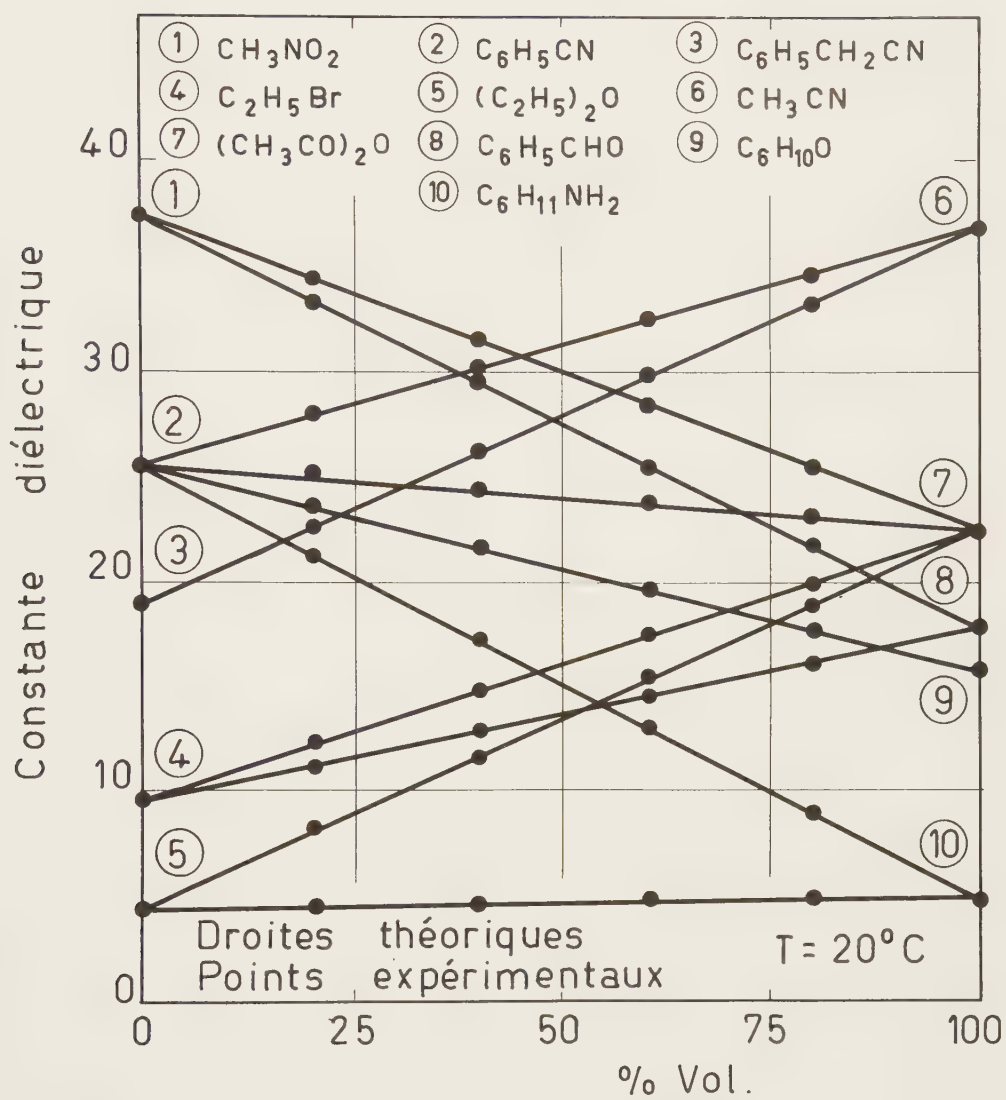


Fig. 4

une traduction géométrique simple. En effet, si nous exprimons la composition du milieu en fractions molaires par exemple, deux paramètres supplémentaires, en l'occurrence les volumes molaires des constituants du mélange, vont intervenir dans les expressions théoriques. Leur importance y est telle que la forme des courbes calculées dépend alors de leur valeur relative. Ces remarques sont illustrées dans la figure 6 qui concerne la constante diélectrique des mélanges binaires de méthanol et d'alcools aliphatiques plus lourds. Si, en fractions en volume, les courbes représentatives sont voisines de la droite, par contre, en fractions molaires, elles subissent une déformation artificielle d'autant plus prononcée que les volumes molaires sont plus différents.

Il ressort des résultats expérimentaux que l'idéalité diélectrique se rencontre fréquemment dans les mélanges de composés polaires. Sur quelque cent cinquante couples étudiés, une cinquantaine présentent une constante diélectrique qui diffère de moins de un pour cent de la valeur calculée sur la base de la linéarité. Cette proportion relativement importante appelle toutefois quelques remarques au sujet de la signification exacte qu'il convient d'accorder à la notion d'idéalité diélectrique. Il semblerait au premier abord assez naturel d'y voir une manifestation, sur le plan des propriétés électriques de la phase liquide, de l'idéalité thermodynamique qui caractériserait par ailleurs la solution. Le mélange considéré devrait alors satisfaire à l'ensemble des critères physico-chimiques d'idéalité stricte, c'est-à-dire s'effectuer sans variation d'enthalpie, sans modification de volume et présenter une tension de vapeur déterminée par la loi de RAOULT ainsi qu'un accroissement d'entropie calculable sur la base d'une répartition statistique des molécules. Or, de l'examen des données expérimentales disponibles, il apparaît que l'idéalité diélectrique n'entraîne généralement pas et réciproquement l'idéalité thermodynamique, laquelle est d'ailleurs d'observation peu courante dans les mélanges binaires de solvants organiques. Toutefois, lorsque ces milieux s'avèrent diélectriquement idéaux, leur comportement thermodynamique ne présente pas d'anomalie importante ; il s'apparente le plus souvent à celui des solutions dites régulières (1, 32). En fait, on ne peut attendre un parallélisme infaillible entre les propriétés diélectriques et les propriétés thermodynamiques qui caractérisent un mélange ; la modification des interactions moléculaires en solution est généralement due à des phénomènes multiples et chaque méthode laissera transparaître préférentiellement celui qui impose à la propriété

sur laquelle elle se fonde la plus grande amplitude de variation. Il n'est donc nullement certain a priori que c'est le même processus qui marquera de son empreinte caractéristique les résultats obtenus par voie diélectrique ou thermodynamique. C'est ainsi, par exemple, que la tension de vapeur d'un liquide composite, qui chiffre la tendance de ses molécules à s'échapper en phase gazeuse, dépend principalement de l'intensité des interactions moléculaires en solution. Par contre, la constante diélectrique sera plus particulièrement sensible à l'organisation locale du milieu qui se traduit par l'existence d'orientations réciproques et dépendantes entre proches dipôles. Le fait que de nombreux mélanges binaires de composés polaires possèdent un comportement diélectrique idéal, alors que fort rares sont ceux qui répondent à la loi de RAOULT, indique que les orientations dipolaires des composants du milieu se reconstituent plus aisément en solution que ne le font les caractéristiques énergétiques intermoléculaires.

En ce qui concerne les mélanges de composés polaires dans un solvant apolaire ou très peu polaire, nous avons vu que l'équation générale (I.24) conduit à une courbe idéale située très légèrement au-dessous de la droite joignant les constantes diélectriques propres des deux constituants. Si, comme le montre la figure 6, il est possible de trouver quelques couples qui s'accordent de manière approximative avec la relation ainsi dégagée, celle-ci n'a toutefois trouvé une confirmation expérimentale que dans un nombre assez restreint de cas. Un tel accord accrédite néanmoins le formalisme théorique employé mais ne constitue pas une vérification suffisamment probante de la faible dérive à la linéarité introduite par celui-ci pour justifier l'utilisation de formules mathématiques particulièrement lourdes. C'est pourquoi, dans un but de simplification, il s'avère légitime d'adopter également, pour ce type de solution, la loi linéaire en fonction des fractions volumétriques qui constitue donc la représentation unique du comportement diélectrique idéal d'un mélange binaire quelconque.

Dans le cas d'un mélange comportant un nombre de constituants supérieur à deux, la loi idéale de variation de la constante diélectrique de la solution, d'après les expressions théoriques, s'écrit sous forme linéaire :

$$D = \sum_{i=1}^Z D_i Y_i \quad (\text{I. 29})$$

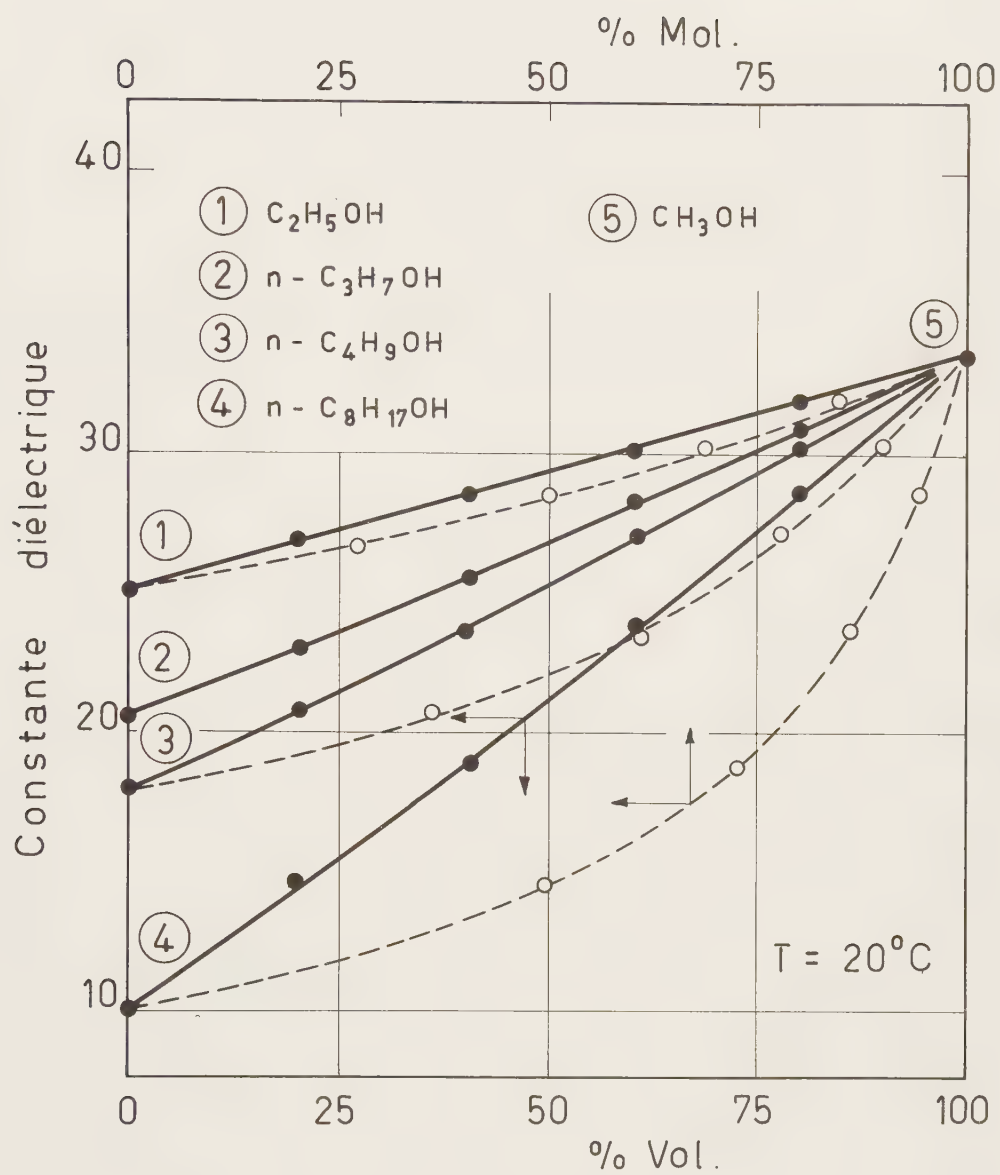


Fig. 5

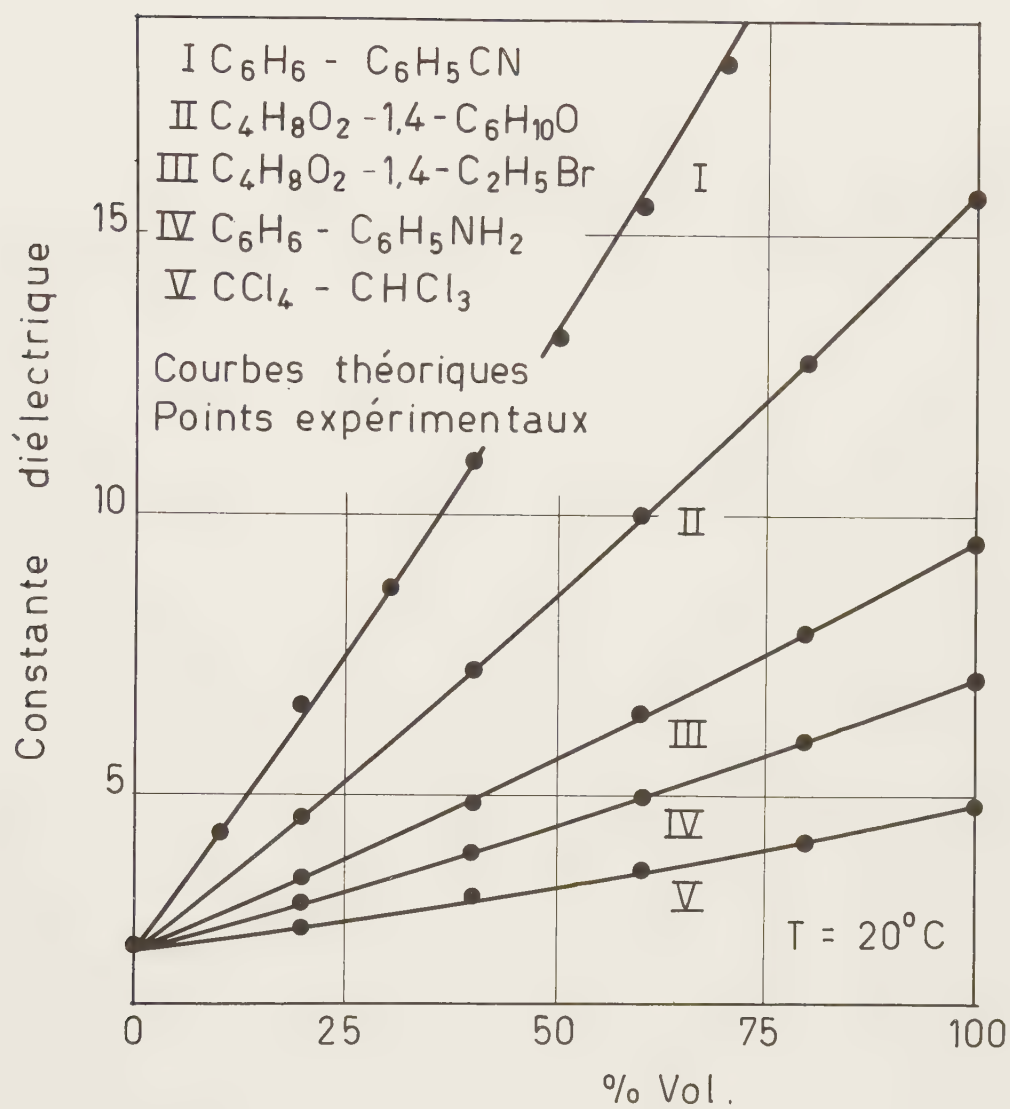


Fig. 6

Il est bien évident que la condition première pour observer l'idéalité diélectrique stricte dans les milieux composites est que les mélanges binaires réalisés en associant les constituants deux à deux soient eux-mêmes idéaux.

Pour un mélange ternaire idéal, il vient :

$$D = D_S Y_S + D_N Y_N + D_M Y_M \quad (I.30)$$

Dans un diagramme triangulaire, les courbes isodiélectriques qui groupent les mélanges de même constante diélectrique sont alors des droites. Il est intéressant de souligner toutefois que la linéarité des isodiélectriques peut se rencontrer dans des mélanges ternaires non idéaux. En d'autres termes, bien que les trois mélanges binaires formés à partir des composants du système ne répondent pas à l'idéalité diélectrique, il est néanmoins possible de réaliser, en mélange ternaire, des isodiélectriques linéaires. Il suffit généralement pour cela que les constituants du milieu ne puissent donner lieu à des autoassociations ou à des complexations binaires ou ternaires entraînant une modification importante de la polarité moléculaire.

Ainsi, en combinant de manière convenable dans un système ternaire le solvant de constante diélectrique la plus élevée (N) avec le constituant de constante diélectrique la plus faible (S), on peut obtenir un mélange binaire tel qu'il donne avec un tiers solvant (M) des milieux de constante diélectrique fixe : c'est ce qu'illustre la figure 7. Le fait que la plupart des solvants composites réalisés suivant cette méthode s'avèrent rigoureusement isodiélectriques, et par suite idéaux, indique que l'égalité existant entre les polarités des solutions extrêmes est un facteur d'idéalité diélectrique ; elle favorise notamment la reconstitution en mélange, réellement ou par compensation, des propriétés électriques moléculaires ou intermoléculaires caractéristiques des deux milieux composants.

C'est sur le même principe que se fonde l'obtention des solutions isodiélectriques présentées dans la figure 8 qui se rapporte à des systèmes quaternaires où la substitution s'effectue entre mélanges binaires non idéaux (33).

Les possibilités ainsi ouvertes quant à la réalisation rapide et commode de mélanges isodiélectriques ont été largement exploitées dans les études cinétiques concernant l'effet du solvant sur la réaction

chimique. C'est en effet à des substitutions, au cours desquelles la constante diélectrique et par suite la polarité globale de la solution demeure constante, que l'on a recours dans la mise en évidence et l'analyse des influences spécifiques du milieu (9, 17, 33).

En résumé, il paraît établi théoriquement et expérimentalement que la constante diélectrique d'un mélange idéal est une fonction linéaire des constantes diélectriques et des fractions en volume de ses constituants. Certes, de nombreux milieux présentent une variation de leur constante diélectrique qui déroge à cette linéarité, aussi est-il particulièrement intéressant d'analyser plus avant l'origine de semblables écarts. Dans la section suivante, nous présenterons sommairement certaines caractéristiques générales des mélanges non idéaux dont l'étude sera poursuivie ultérieurement.

5. LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DES MELANGES NON IDEAUX.

Un certain nombre de mélanges binaires irréguliers sont présentés dans les figures 9 et 10 ; il en ressort notamment que les mélanges chloroforme-éther éthylique et chloroforme-acétone, qui se caractérisent d'ailleurs par la formation d'un azéotrope (34), manifestent dans la valeur de leur constante diélectrique un écart positif par rapport à la droite idéale. Les singularités sont particulièrement marquées entre l'acide dichloracétique et certains dérivés oxygénés ; on constate dans ce cas un maximum très prononcé dans la courbe qui traduit la constante diélectrique de la solution en fonction de sa composition. Les mélanges binaires non idéaux peuvent se rattacher suivant l'allure de la courbe représentative de leur constante diélectrique à trois types principaux, qui sont :

- le type m, le plus fréquent, dans lequel la courbe représentative de la constante diélectrique du milieu est située au-dessous de la droite idéale et peut présenter ou non un minimum. La quasi totalité des mélanges binaires entre un composé polaire et un solvant apolaire, qui se caractérisent par des écarts négatifs à la linéarité, appartiennent donc à cette catégorie.

- le type M, pour lequel la courbe représentative est située au-dessus de la droite idéale et peut représenter ou non un maximum.

- le type S, correspondant à des mélanges dont la constante diélectrique s'avère, suivant la composition du milieu, tantôt supérieure et tantôt inférieure à sa valeur idéale.

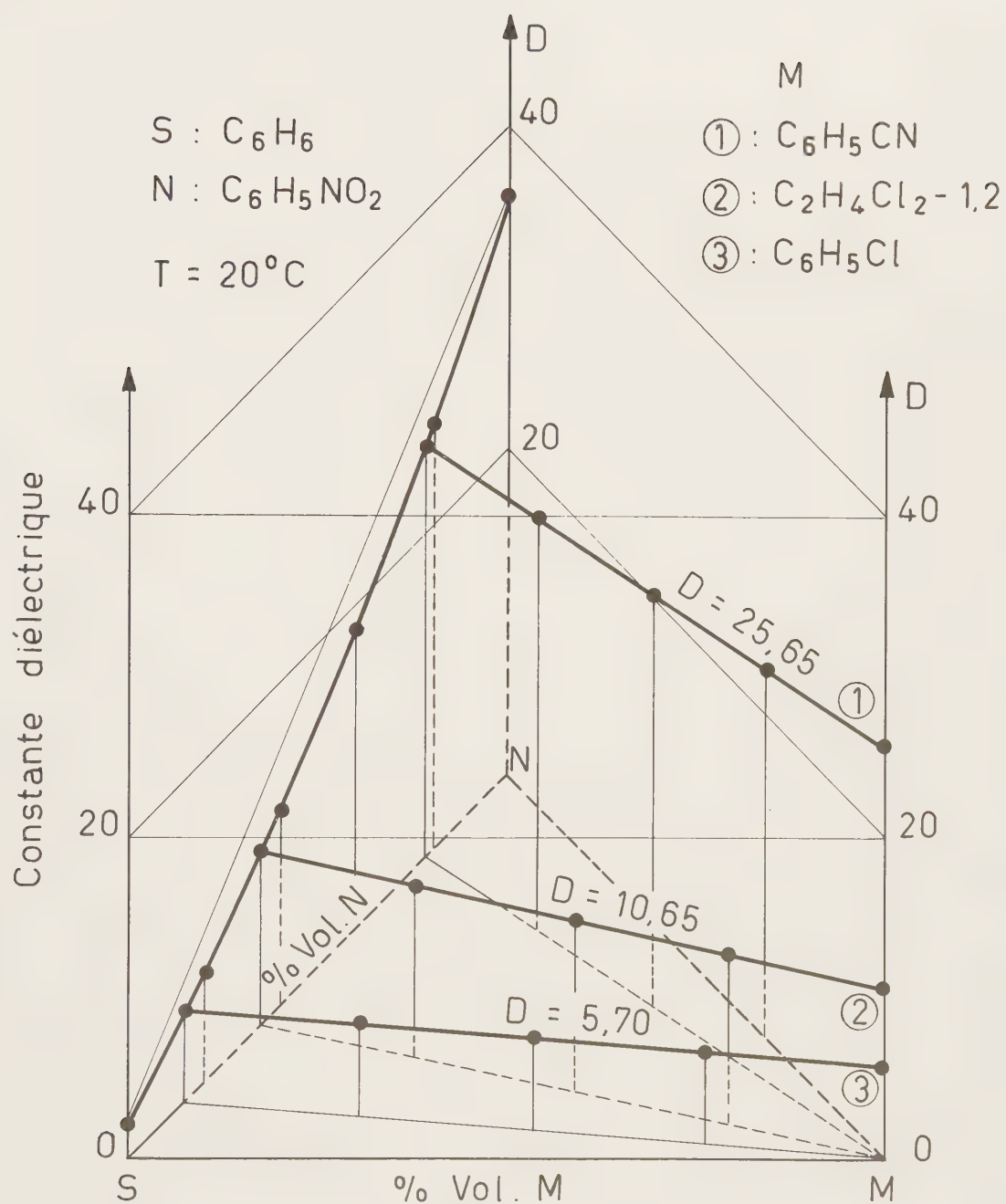


Fig. 7

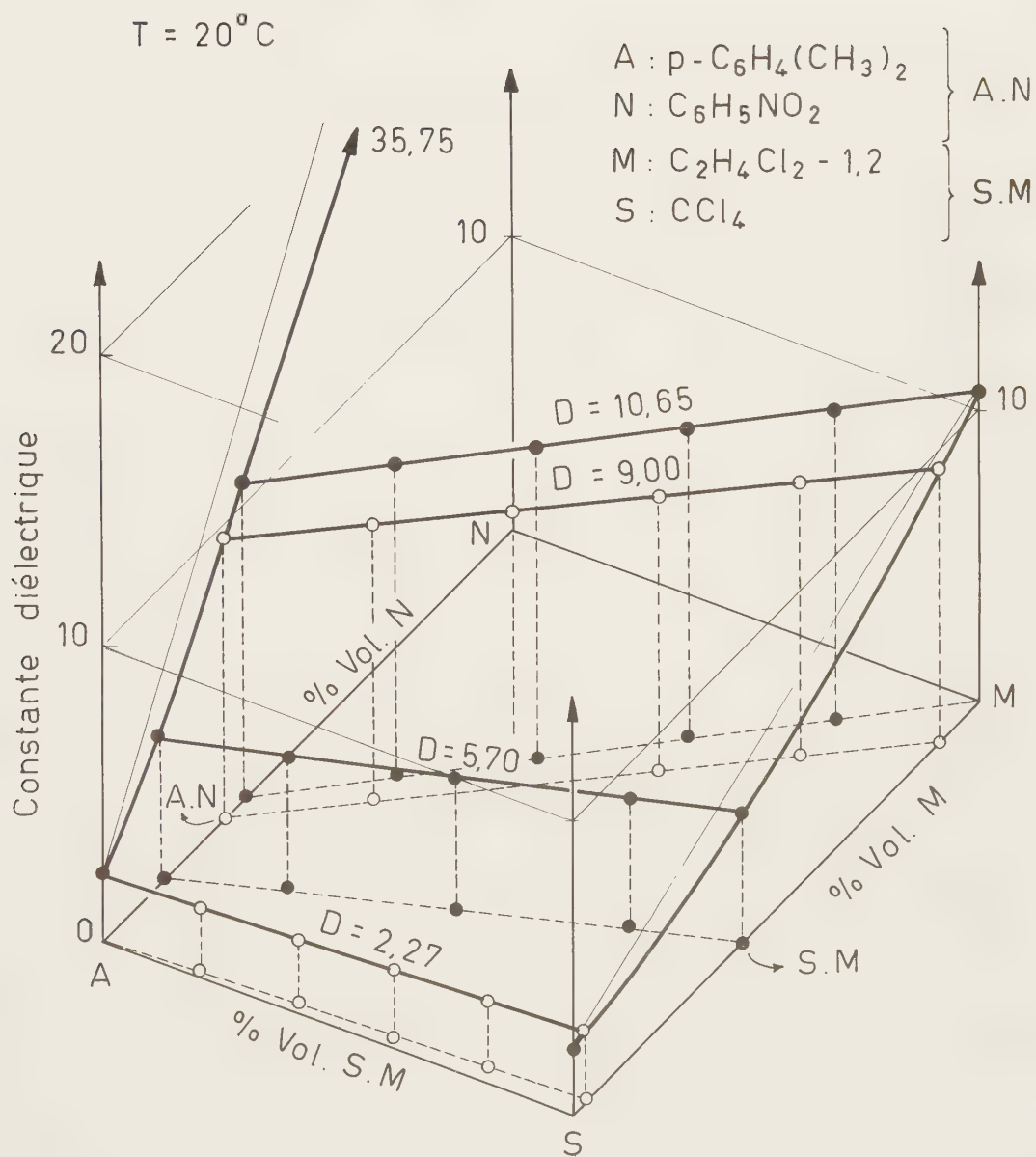


Fig. 8

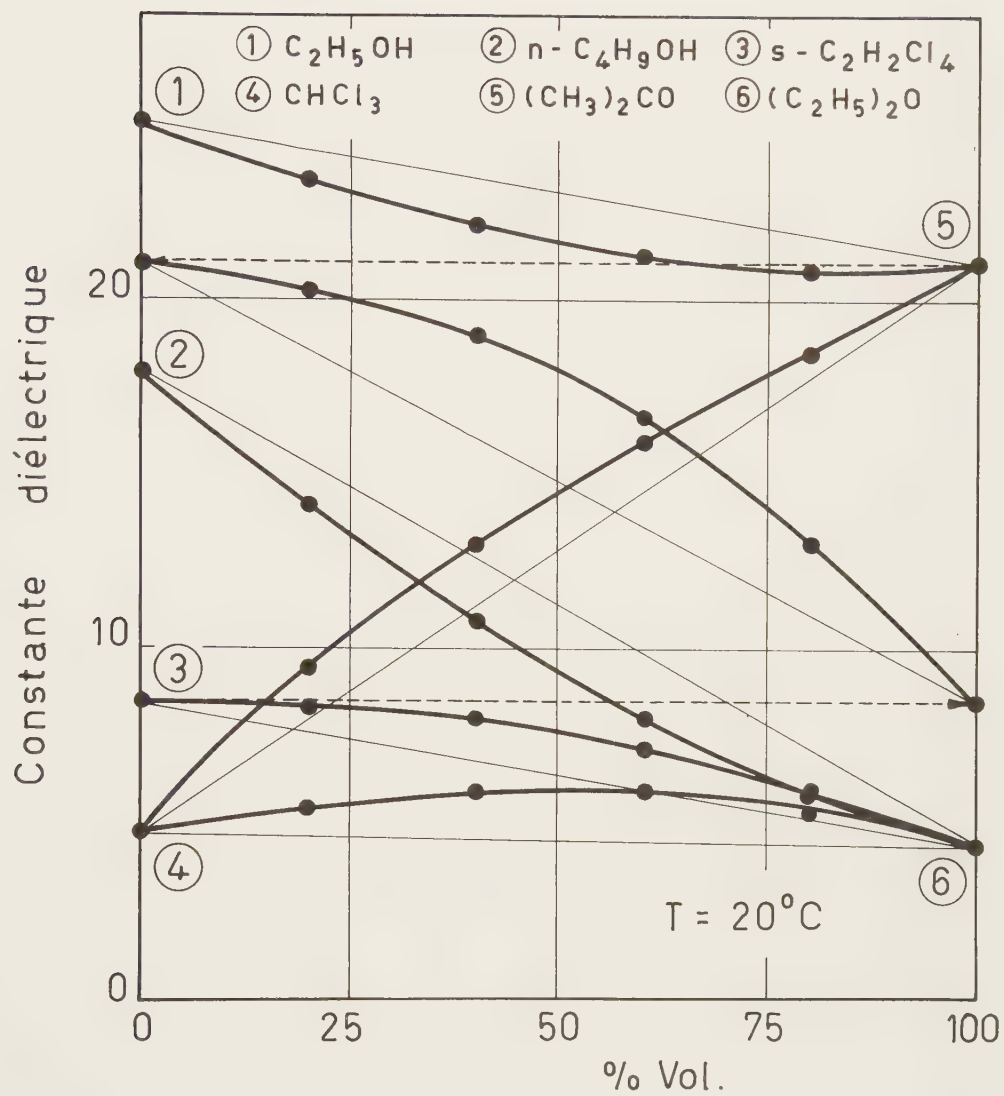


Fig . 9

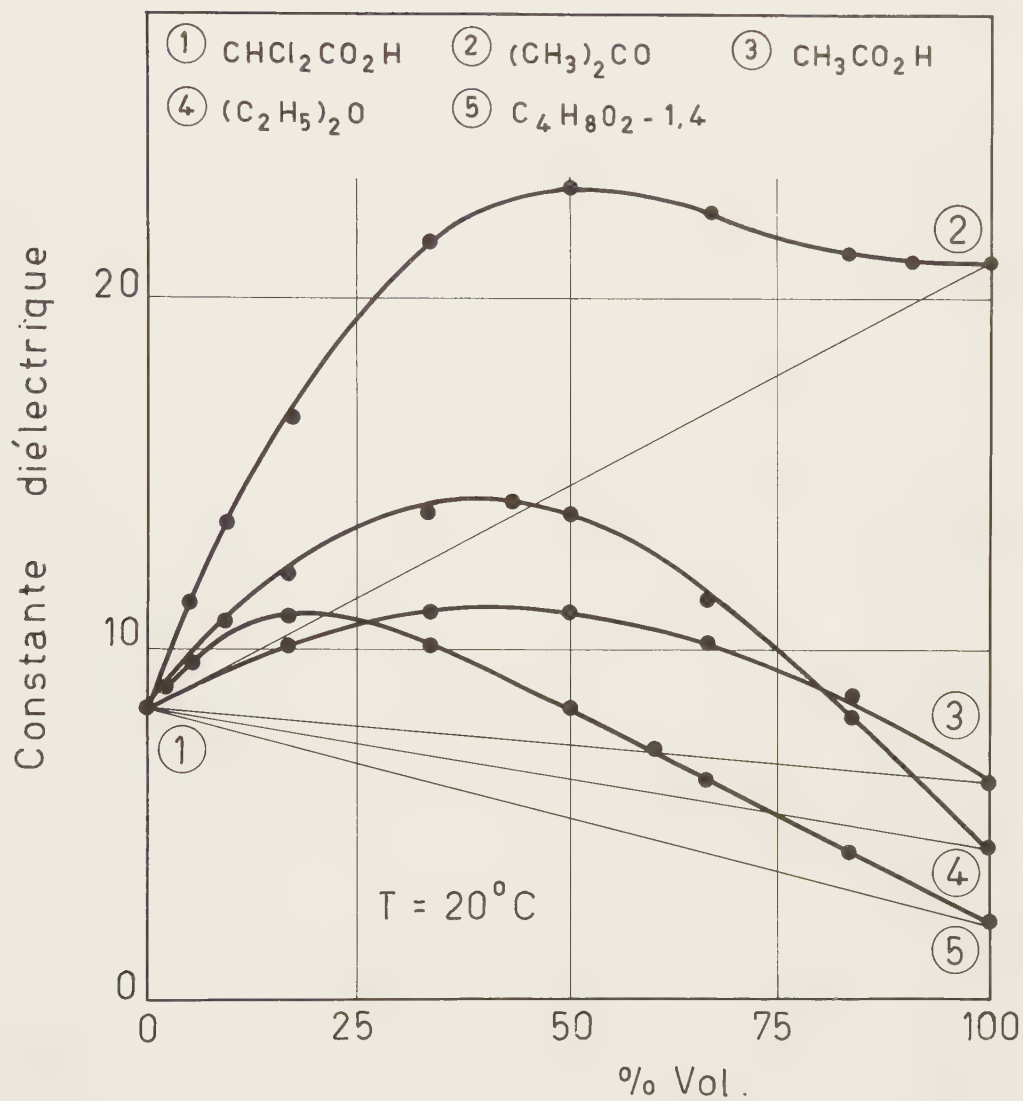


Fig. 10

Les mélanges ternaires ou plus complexes mettant en jeu des composants qui, pris deux à deux, donnent lieu à des solutions binaires non idéales, se révèlent en conséquence diélectriquement irréguliers. Il en est ainsi pour le système à trois constituants présenté dans la figure 11 où les écarts positifs à la linéarité enregistrés dans le mélange binaire éther éthylique-chloroforme (courbe 1) s'atténuent au fur et à mesure que, à teneur fixe en solvant oxygéné, on substitue le chloroforme par un composé apolaire tel que le tétrachlorure de carbone. Il s'avère en particulier impossible, à cause de l'interaction par lien hydrogène s'établissant entre l'éther éthylique et le chloroforme, de réaliser avec un tel système des solutions isodiélectriques ternaires. Il en est généralement de même lorsque l'on utilise, comme l'un des composants du milieu, un solvant hydroxylé ; la figure 12 illustre la diversité des écarts à l'idéalité obtenus dans les milieux réalisés en substituant à un mélange binaire d'o-xylène et d'un dérivé polaire halogéné ou nitré une solution aromatique d'alcool butylique tertiaire ou d'acide acétique de même constante diélectrique (17).

Les origines du comportement anormal de certains mélanges doivent être recherchées dans la non-observation en solution des conditions premières de l'idéalité diélectrique énoncées précédemment. Les écarts à l'idéalité peuvent donc être imputés aux phénomènes suivants.

- hétérogénéité de la solution qui peut résulter soit de regroupements préférentiels des diverses espèces moléculaires amenant à la formation d'agrégats qui contribuent à l'établissement d'une microhétérogénéité de fait au sein d'un milieu encore homogène (35), soit d'une démixtion en plusieurs phases dans un mélange de constituants partiellement ou totalement immiscibles.

- modification des volumes lors du mélange qui s'effectue avec dilatation ou contraction.

- variation en mélange des propriétés électriques moléculaires et intermoléculaires caractérisant chaque composé à l'état de liquide pur.

$$g_{im} \mu'_{oim}{}^2 \neq g_i \mu'_{oi}{}^2 \quad (I.31)$$

De telles variations sont dues notamment à l'évolution au cours du mélange des interactions spécifiques, tels que couplage dipolaire, autoassociation ou complexation, qui s'établissent entre molécules voisines.

L'hétérogénéité d'un milieu liquide contribue à accroître la complexité des problèmes que pose le traitement fondamental de ses propriétés diélectriques statiques (36, 37). Les considérations électrostatiques qui en permettent la résolution ayant fait l'objet d'un travail bibliographique et théorique antérieur (38), nous nous contenterons d'en résumer les principales conclusions. Parmi les mélanges binaires de liquides partiellement ou totalement immiscibles, les émulsions, dans lesquelles la phase dispersée est constituée de gouttelettes de forme sensiblement sphérique, ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux (39, 40, 41, 42). La constante diélectrique d'un tel milieu dépend principalement des constantes diélectriques des deux phases en présence ainsi que de la nature de l'émulsion (eau dans huile ou huile dans eau) et secondairement de la taille des particules. En tout état de cause, les courbes théoriques et expérimentales présentent des écarts négatifs très importants par rapport à la droite idéale. L'hétérogénéité macroscopique contribue à masquer la polarité réelle des constituants du mélange (13, 44, 45).

De même, dans les milieux apparemment homogènes, il peut se produire par association intermoléculaire ou couplage dipolaire, une ségrégation locale des espèces chimiques présentes qui se regroupent sous forme d'agrégats, dont les dimensions sont de l'ordre du diamètre moléculaire (35, 46) ; toutefois, les calculs théoriques montrent, dans ce cas, que la microhétérogénéité ainsi créée n'exerce généralement aucune influence directe notable sur la constante diélectrique du mélange (38). Ce n'est qu'au voisinage immédiat de l'immiscibilité, pour des agrégats de taille plus importante, que l'on pourrait observer des anomalies dans le comportement diélectrique de la solution (47, 48).

En ce qui concerne la variation de volume inhérente au mélange, ses implications directes sur les propriétés diélectriques de la solution sont toujours secondaires. En effet, soit D_{exp} la constante diélectrique d'un mélange fictif, supposé idéal dans toutes ses autres propriétés mais s'effectuant avec variation de volume, et soit D_{th} la constante diélectrique obtenue, pour la composition envisagée, sur la base de la formule linéaire (I.29). Si δ_v désigne, en valeur algébrique, la variation relative de volume lors du mélange, il existe alors, entre les constantes diélectriques expérimentale et théorique, la relation suivante :

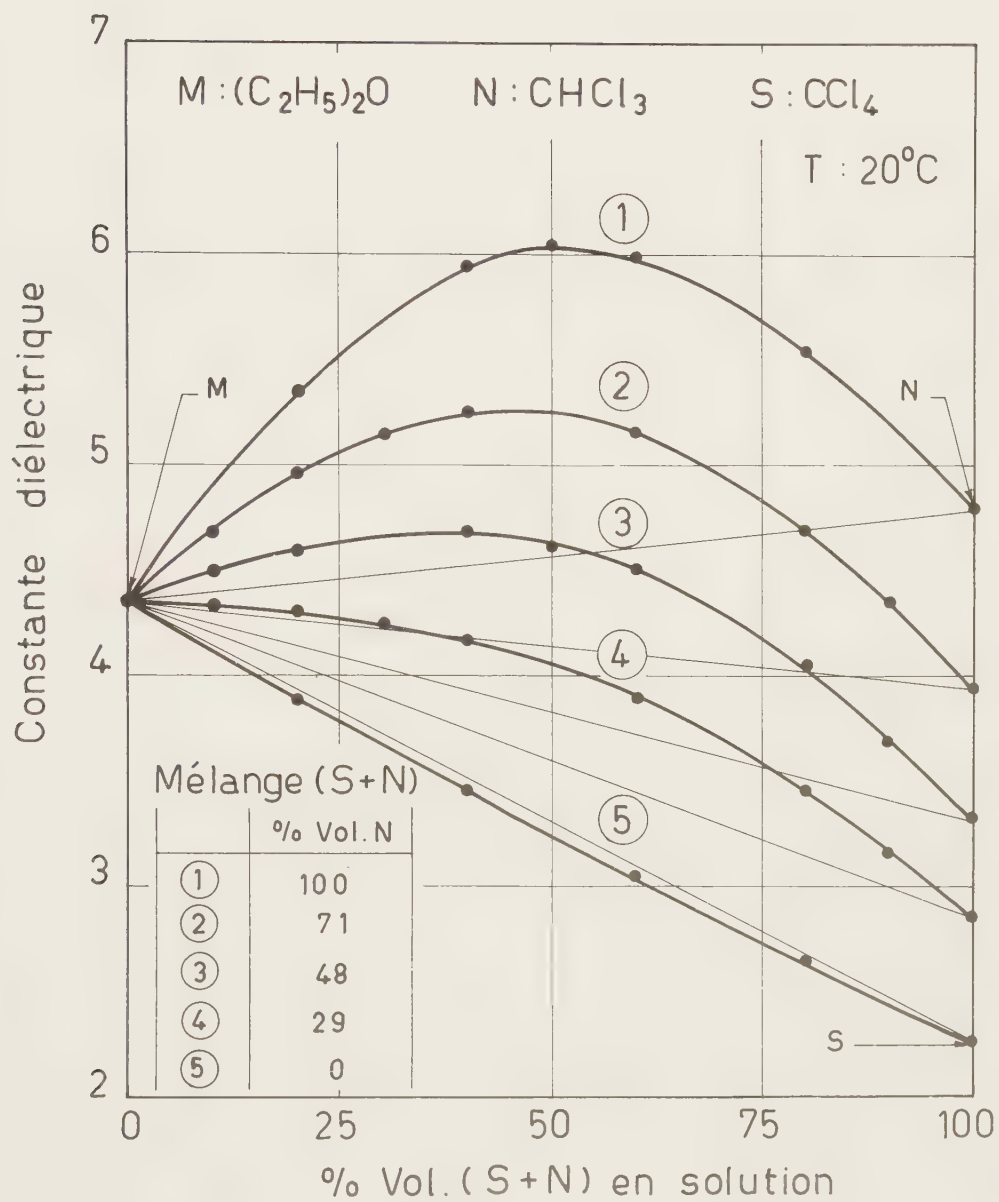


Fig. 11

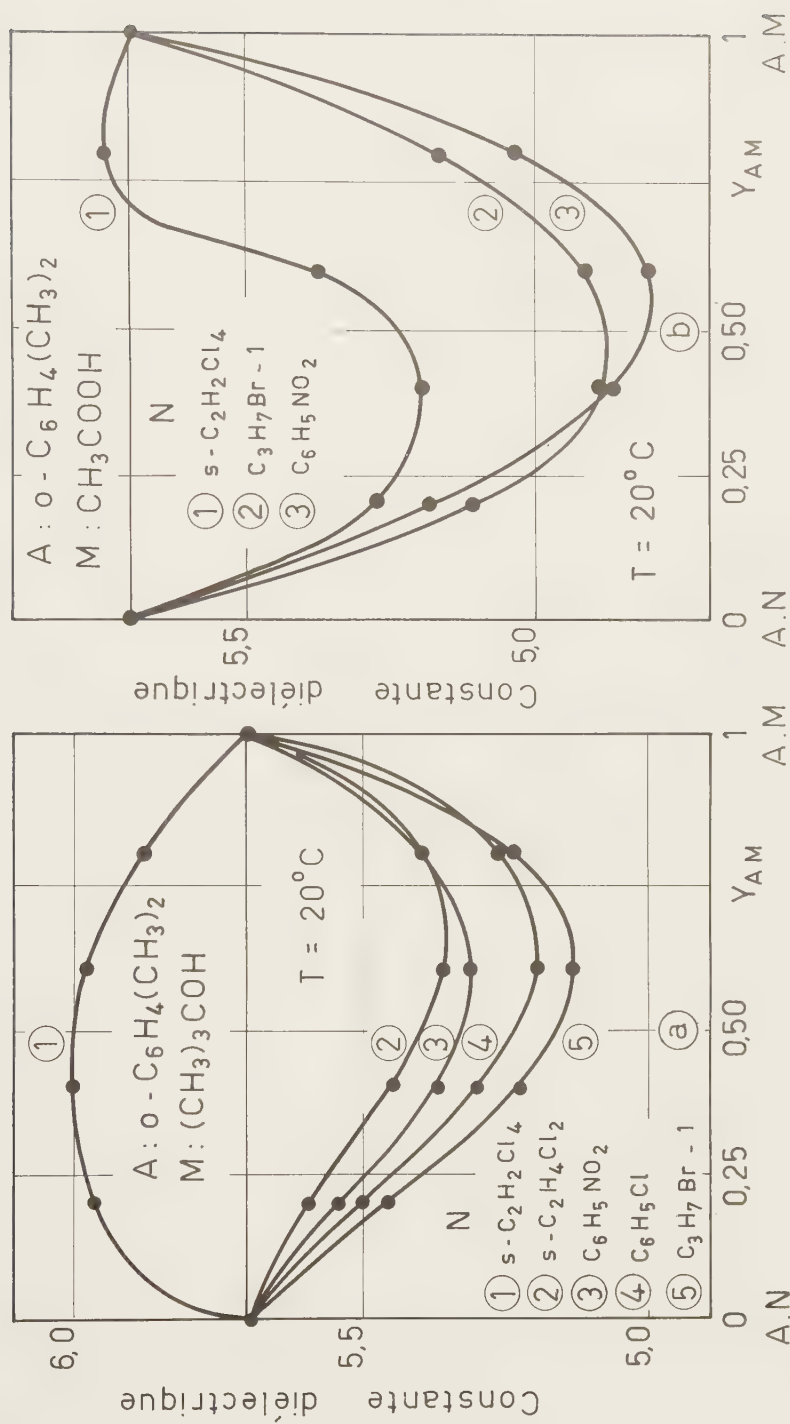


Fig. 12

$$D_{\text{exp}} = \frac{D_{\text{th}}}{1 + \delta_v} \quad (\text{I.32})$$

ou encore :

$$\Delta D = D_{\text{exp}} - D_{\text{th}} = - \delta_v \cdot D_{\text{exp}} \quad (\text{I.33})$$

Les écarts à l'idéalité dûs aux seules variations de volume sont donc positifs dans le cas d'une contraction ($\delta_v < 0$) et négatifs dans le cas d'une dilatation ($\delta_v > 0$). Ce fait est en relation directe avec l'augmentation ou la diminution concomitante du nombre de molécules présentes par unité de volume en mélange. Toutefois, les variations relatives de volume sont, pour la plupart des milieux binaires, notablement inférieures au pour cent (49). Par suite, les dérives à la linéarité qu'elles entraînent sont généralement petites et le plus souvent négligeables. Ce n'est que pour des milieux au sein desquels les constituants sont en interaction étroite que les variations maximales de volume s'avèrent, en valeur relative, supérieures au pour cent (49). Même alors, l'influence propre aux processus d'autoassociation ou de complexation sur la constante diélectrique du milieu sera nettement plus importante que celle entraînée par la seule variation de volume qui ne constitue qu'un épiphénomène.

C'est donc à la variation des propriétés électriques moléculaires et intermoléculaires des divers constituants du milieu que seront imputables la quasi totalité des écarts à l'idéalité observés dans les mélanges de solvants organiques.

Nous en examinerons plus explicitement les causes au cours des chapîtres II et III.

Afin de disposer d'un support fondamental possédant le degré de validité et de rigueur indispensable à cette analyse, il importe au préalable d'approfondir et d'affiner la théorie électrostatique des diélectriques liquides. C'est ce à quoi nous nous attacherons principalement dans le chapitre suivant.

Chapitre II

LA THEORIE ELECTROSTATIQUE DES DIELECTRIQUES LIQUIDES
ET LE CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES EN SOLUTION

Les propriétés électriques d'un liquide reflètent conjointement les effets exercés par les interactions électrostatiques qui prennent naissance au sein de tout milieu matériel non conducteur soumis à un champ électrique et ceux plus spécifiques liés à la nature et à la structure chimique des molécules constitutives. Les recherches théoriques effectuées sur ces questions concernent bien entendu la traduction des seuls phénomènes électrostatiques, les seconds demeurant quantitativement imprévisibles. C'est à l'expérience qu'il convient alors de s'adresser pour en déceler l'intervention et en préciser les caractéristiques. Pour ce faire, il est indispensable de dégager des résultats expérimentaux bruts la part revenant en propre aux effets spécifiques.

Cette première analyse nécessite la connaissance quantitative la plus exacte possible des interactions sous-jacentes d'origine physique. Les traitements théoriques qui s'attachent à ce problème font appel à des modèles électrostatiques et statistiques destinés à traduire les diverses interactions non spécifiques qui s'exercent en phase liquide et qui trouvent leur origine dans le champ imposé à l'échantillon ainsi que dans les caractéristiques électriques fondamentales des édifices moléculaires (polarité, polarisabilité).

Les études consacrées à la mise au point de ces modèles visent à une représentation toujours plus fidèle des faits expérimentaux et elles présentent d'ailleurs un intérêt qui dépasse largement leur cadre initial. Elles peuvent, en effet, permettre une schématisation qualitative commode et éventuellement une estimation semi-quantitative de certaines des interactions électrostatiques qui sont en partie responsables des propriétés physico-chimiques propres à l'état liquide. En particulier, elles sont susceptibles de faciliter la compréhension des effets du milieu observé dans divers domaines de la Chimie Physique (4, 7, 11, 13).

Dans la suite de ce chapitre, nous nous consacrerons, après la discussion critique des diverses théories qui permettent le calcul de la polarité moléculaire en solution, à la présentation et à la justification du traitement que nous avons développé sur des bases électrostatiques déjà existantes. Bien que ces questions aient fait l'objet d'un grand nombre de travaux, la plupart d'entre eux, d'un formalisme trop complexe pour être utilisés de manière courante, n'ont guère été confrontés par les chimistes aux données de l'expérience.

Or, pour progresser utilement vers une description plus précise des phénomènes, il est indispensable de pouvoir tester commodément toutes ou certaines des conclusions qui se dégagent des modèles physiques envisagés. Il apparaît donc nécessaire de formuler au préalable, sur la base d'études expérimentales diverses, quelques critères discriminatoires directement utilisables dans l'appréciation du degré de validité respectif des multiples schémas théoriques a priori possibles.

1. LES CRITERES EXPERIMENTAUX DE DISCRIMINATION.

L'établissement de ces critères fait appel à des données expérimentales issues d'études diélectriques menées soit en phase gazeuse, soit en phase liquide. En phase gazeuse, les résultats obtenus portent sur les substances à l'état pur et permettent d'atteindre, par suite de l'absence d'interaction notable entre proches voisins, le moment dipolaire intrinsèque μ_o de la molécule. Nous en résumerons tout d'abord la teneur à l'aide des données classiques de la littérature (50, 51).

1.1. LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA PHASE GAZEUSE ET LA DETERMINATION DES MOMENTS DIPOLAIRES INTRINSEQUES.

La théorie de DEBYE (27, 28) relie les propriétés diélectriques d'un gaz à ses caractéristiques électriques moléculaires par l'intermédiaire de la formule :

$$P = P_E + A + \frac{4\pi N}{3} \cdot \frac{\mu_o^2}{3kT} \quad (\text{II.1})$$

où P désigne la polarisation molaire totale et P_{E+A} la polarisation molaire induite par distorsion électronique et atomique. En explicitant leur valeur, l'équation (II.1) devient :

$$\frac{D-1}{D+2} \cdot \bar{U} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \bar{U} + \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \frac{\mu_o^2}{3kT} \quad (\text{II.2})$$

soit encore :

$$\frac{3(D-n^2)}{(D+2)(n^2+2)} = \frac{4\pi}{9kT} \cdot N \cdot \bar{U} \cdot \mu_o^2 \quad (\text{II.3})$$

où les symboles ont la signification donnée dans le chapitre I. La constante diélectrique et l'indice de réfraction infrarouge d'un gaz sous faible pression étant voisins de l'unité, l'équation (II.3) peut s'écrire :

$$\frac{(D-n^2)}{3} = \frac{4\pi}{9kT} \cdot N \cdot \bar{U} \cdot \mu_o^2 = \frac{4\pi}{9kT} \cdot N \cdot C\mu_o^2 \quad (\text{II.4})$$

D'après la formule (II.1), la polarisation molaire P doit varier linéairement en fonction de l'inverse de la température absolue. Il ressort des résultats expérimentaux, désormais classiques, que le comportement diélectrique d'un grand nombre de substances organiques, engagées en phase gazeuse sous faible pression, répond effectivement, sur un large domaine de température, à la linéarité attendue (9, 52).

La pente des droites obtenues donne alors la valeur du moment dipolaire intrinsèque μ_o en vertu de l'équation :

$$\Delta P / \Delta(1/T) = \frac{4\pi N}{9k} \cdot \mu_o^2 = 6095 \mu_o^2 \quad (\text{II.5})$$

où la polarisation molaire est exprimée en cm^3 et le moment dipolaire μ_o en Debye.

On peut également calculer le moment dipolaire intrinsèque à une seule température à l'aide de la formule dérivée de l'expression (II.1) :

$$\mu_o = \left[\frac{9k}{4\pi N} \right]^{1/2} \cdot \sqrt{T(P - P_{E+A})} = 0,0128 T^{1/2} (P - P_{E+A})^{1/2} \quad (\text{II.6})$$

Il est toutefois indispensable de s'assurer que la valeur ainsi obtenue demeure constante à des niveaux thermiques différents. Tel ne serait pas le cas pour un composé susceptible d'exister par exemple dans diverses conformations. Par ailleurs, l'intervention dans l'équation de travail de la polarisation molaire induite rend indispensable l'estimation préalable de cette grandeur. Pour ce faire, on adopte souvent, faute de données plus précises, une valeur de la polarisation atomique P_A de l'ordre de 6 % de la polarisation électronique calculée pour la raie D du sodium (53). Une détermination plus fine de la polarisation atomique n'offrirait un intérêt réel que dans le calcul des moments dipolaires inférieurs à 1 Debye. Pour des polarités plus élevées, son influence devient en effet secondaire.

Le tableau I présente les moments dipolaires en phase gazeuse d'un certain nombre de composés organiques dont le comportement diélectrique répond de manière satisfaisante à la théorie de DEBYE. Les molécules étant, dans l'état gazeux, quasi soustraites à l'influence de leur entourage, les moments dipolaires calculés dans ces conditions chiffrent sans ambiguïté la dissymétrie électrique propre à la structure intramoléculaire des substances étudiées. Cette échelle de polarité intrinsèque constituera donc ultérieurement l'un des critères auxquels nous adresserons pour tester la validité des traitements théoriques visant à rendre compte des propriétés diélectriques de la phase liquide. La connaissance de leur degré d'exactitude est d'une grande importance, car c'est au sein d'un solvant simple ou complexe que s'effectue nécessairement la détermination de la polarité des espèces chimiques de faible stabilité et, notamment, des agrégats labiles qui s'établissent en solution par autoassociation ou complexation. Or, la valeur calculée pour la polarité moléculaire apparente dépend étroitement des modèles utilisés pour exprimer quantitativement les interactions électrostatiques qui prennent naissance entre proches voisins. Dans la recherche d'une représentation théorique fidèle des phénomènes, les renseignements expérimentaux fournis par l'examen des propriétés diélectriques statiques de la phase liquide peuvent eux aussi constituer un guide précieux.

1. 2. LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA PHASE LIQUIDE ET LEUR CONTRIBUTION A L'ETABLISSEMENT DE CRITERES DE DISCRIMINATION.

Les résultats expérimentaux les plus aisément accessibles sont fournis par mesure de la constante diélectrique d'un milieu liquide simple ou complexe :

1.21. La constante diélectrique des solvants purs.

Les constantes diélectriques de divers solvants organiques sont données dans le tableau I. A partir de ces valeurs, il est possible de déceler l'intervention des interactions diverses qui s'établissent en phase liquide et de préciser leur influence sur la polarité du milieu. Nous avons vu dans la section précédente que la constante diélectrique d'une substance gazeuse est fonction, d'après la formule de DEBYE (II.4), du terme $C\mu_o^2$, qui n'est autre que le produit du carré de son moment dipolaire intrinsèque par sa concentration dans les conditions expérimentales envisagées. Pour un gaz comprimé et à la limite pour une phase liquide ne présentant pas d'organisation locale, ce même facteur contribuera principalement à la constante diélectrique mesurée ainsi qu'en atteste, sur le plan théorique, la formule d'ONSAGER (I.5). Il permet donc de chiffrer commodément la polarité électrique présente dans l'unité de volume de l'échantillon et, en vertu de son analogie formelle avec la force ionique, nous l'appellerons force dipolaire intrinsèque du solvant. Toutefois, la constante diélectrique d'un liquide dépendra non seulement de sa force dipolaire, mais reflètera également les influences multiples exercées par les interactions plus spécifiques qui s'y développent. Celles-ci seront notamment responsables de la création de couplages dipolaires et de l'établissement d'associations plus ou moins labiles entre molécules voisines (g, μ_o').

Afin d'estimer qualitativement le degré d'intervention de ces phénomènes au sein des liquides organiques, il importe donc de comparer leur constante diélectrique expérimentale à la polarité que l'on peut leur attribuer sur la base de leur force dipolaire. C'est ce qui est effectué dans la figure 13 où le point représentatif de chaque solvant a pour ordonnée sa constante diélectrique et pour abscisse sa force dipolaire. Elle permet de constater qu'il n'existe pas, entre ces deux grandeurs, de relation immédiate ainsi qu'en atteste la dispersion des points figuratifs dans la partie du plan comprise entre les limites extrêmes I et II. Autour de la droite I correspondant aux constantes diélectriques élevées et aux forces dipolaires faibles, se groupent les solvants hydroxylés, tels que les alcools et l'eau, au sein desquels les associations par liaison hydrogène contribuent à augmenter de manière considérable la polarité propre à la molécule isolée. Celles-ci travaillent en sens inverse dans les acides carboxyliques (droite II) qui apparaissent dans la partie inférieure du graphique. Entre ces deux zones figurent la plupart des

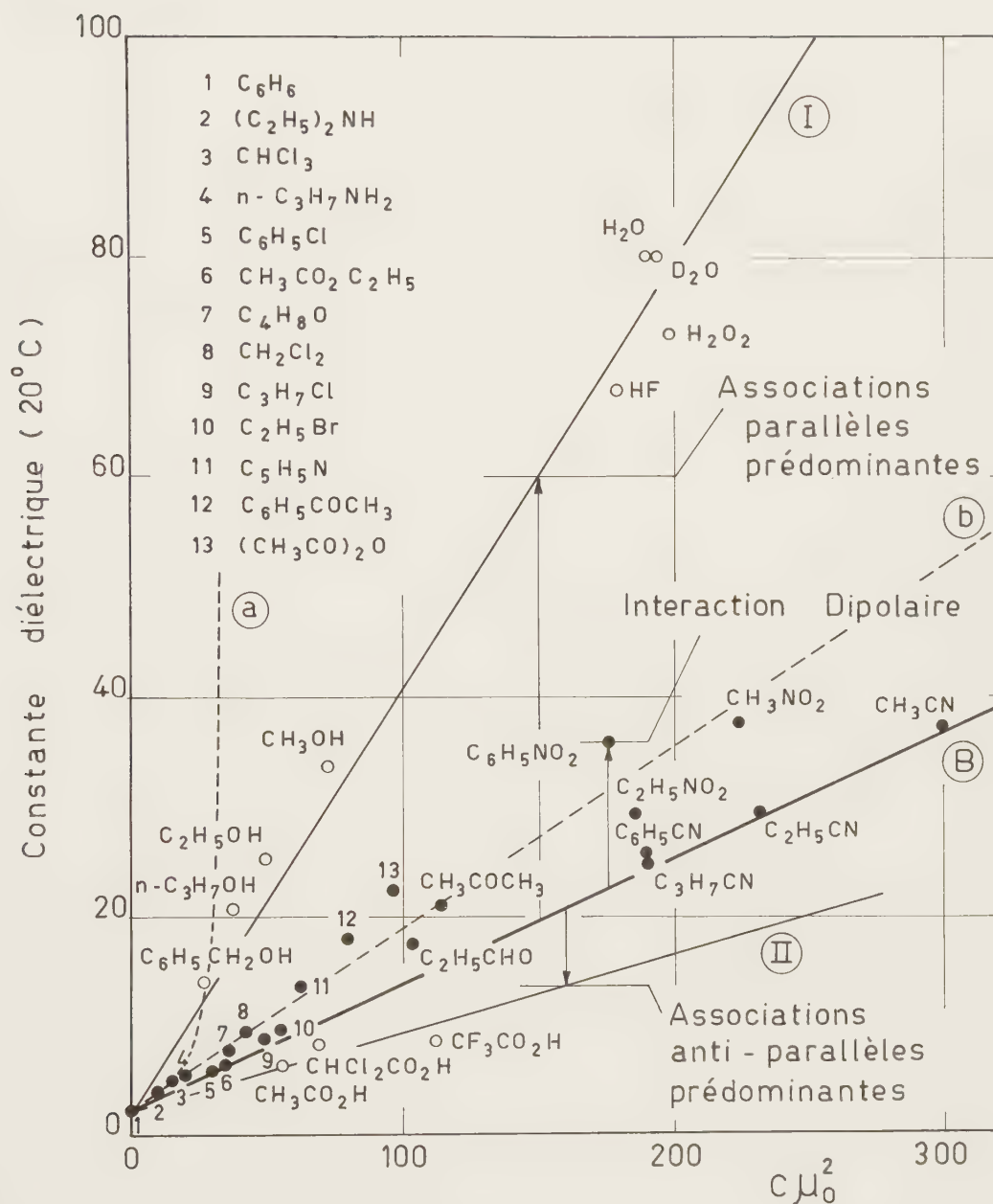


Fig. 13

solvants organiques usuels qui ne sont pas susceptibles de donner lieu à des liens hydrogènes. L'interprétation de leur position nécessite une étude plus approfondie ; sur ce plan, les renseignements les plus intéressants sont obtenus par l'examen des propriétés diélectriques de certains mélanges binaires de solvants organiques.

1.22. Les propriétés diélectriques des mélanges binaires.

Le chapitre I ayant été consacré à l'étude des propriétés diélectriques des milieux composites, nous nous attacherons seulement dans cette section à définir, par référence à certains mélanges binaires, des critères de discrimination utilisables en phase liquide.

Nous avons vu précédemment que les mélanges binaires de solvants organiques pouvaient être classés du point de vue de l'évolution de leur constante diélectrique en idéaux et non idéaux.

Il a été établi que la constante diélectrique d'un mélange idéal varie linéairement en fonction de la composition du milieu exprimée en fractions volumétriques. Le fondement expérimental sur lequel s'appuie la loi de variation ainsi dégagée l'habilité à constituer l'un des critères de validité auquel doit satisfaire tout traitement théorique visant à représenter de manière correcte les propriétés diélectriques de la phase liquide. En d'autres termes, les modèles utilisés dans la description des interactions électrostatiques au sein d'un liquide pur devront, lorsqu'ils seront transposés au cas des mélanges, conduire à une loi idéale conforme à la réalité expérimentale.

Parmi les mélanges binaires non idéaux, ceux qui retiendront présentement notre attention mettent en oeuvre un composé polaire N dans un solvant apolaire S. De telles solutions présentent généralement une constante diélectrique inférieure à celle prévue d'après la linéarité et sont donc du type m. Nous nous adresserons essentiellement dans la suite à des milieux binaires dont le constituant polaire est un composé organique monofonctionnel non hydroxylé (dérivés halogénés et nitrés, cétones, nitriles, etc...). On constate en effet que les courbes représentatives de la constante diélectrique de ces mélanges sont d'allure fort semblable. Aux grandes dilutions où les interactions entre molécules de soluté sont négligeables ($Y_N < 0,02$), la constante diélectrique du milieu croît linéairement avec la teneur en dérivé polaire (23, 54), ainsi que l'illustre la figure 14 ; la pente de ces droites traduit, en bonne

approximation, la polarité intrinsèque apparente à dilution infinie $[\mu_a]_\infty$ manifestée par le soluté au sein du solvant considéré (54). Celle-ci varie notablement avec la nature du constituant apolaire (54) ; elle est toujours plus importante dans le benzène ou le tétrachlorure de carbone que dans le cyclohexane et augmente donc avec le pouvoir solvant du milieu (figure 14).

Ce n'est que dans le cas où les interactions spécifiques soluté-solvant demeurent faibles que le moment intrinsèque apparent $[\mu_a]_\infty$, attribué au soluté sur la base d'un calcul purement électrostatique, doit s'avérer voisin du moment intrinsèque réel mesuré sur la substance à l'état gazeux.

On est en droit d'attendre cet accord pour des milieux relativement inertes tels que les hydrocarbures saturés ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$, C_6H_{12}). Ces solutions permettront donc de tester la validité de tout traitement fondamental des propriétés diélectriques de la phase liquide puisqu'il devra alors conduire à une échelle de polarité intrinsèque étroitement comparable en valeur absolue à celle déterminée en phase gazeuse.

Il ressort également de la figure 14 que la pente des droites observées est inférieure à celle prévue par l'idéalité diélectrique ($D_N - D_S$). Ainsi, la constante diélectrique des solutions diluées de nitrobenzène dans le benzène peut être représentée par une droite de pente 21,0 :

$$D = D_S + \left[\frac{d D}{d Y_N} \right]_0 \cdot Y_N = 2,28 + 21,0 Y_N \quad (\text{II.7})$$

Par extrapolation vers le composé polaire pur, on obtient la constante diélectrique apparente du nitrobenzène en milieu dilué (D'_{N0}) :

$$(D'_{N0}) = 2,28 + 21,0 = 23,3$$

Elle est donc plus faible que celle correspondant au liquide pur ($D_N = 35,7$) ; cette différence importante laisse présager un comportement diélectrique des mélanges intermédiaires assez éloigné de l'idéalité ainsi que l'illustre la figure 15. Engagé à des teneurs croissantes, le nitrobenzène retrouve progressivement les propriétés diélectriques qui le caractérisent à l'état concentré. Par suite, la constante diélec-

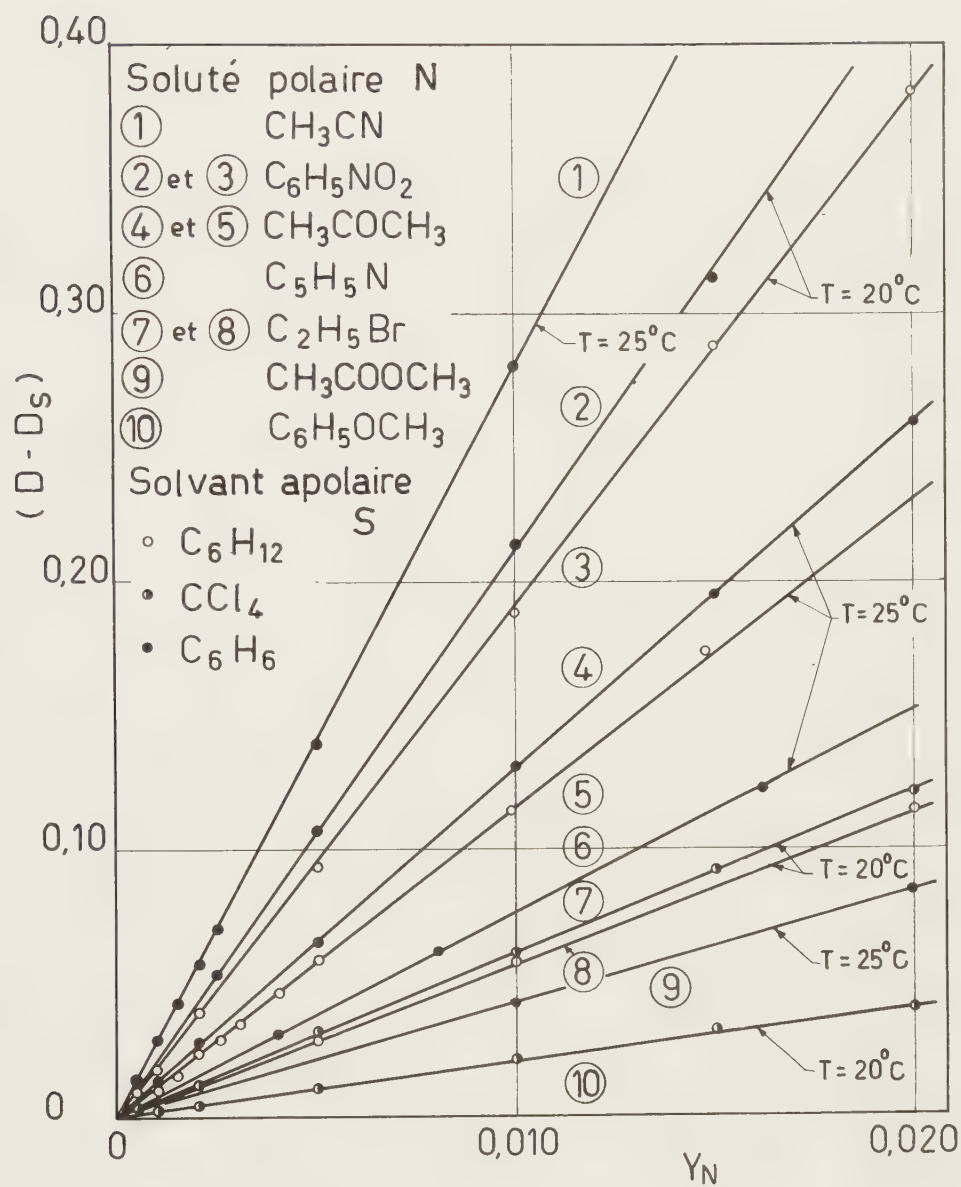


Fig. 14

trique apparente D'_N du dérivé nitré, définie en assimilant fictivement les mélanges à un milieu idéal, augmente régulièrement et tend vers D_N (figure 15). La courbe obtenue, située au-dessous de la droite idéale, possède une courbure prononcée dont le signe demeure constant sur tout le domaine de concentration. Ces caractéristiques géométriques sont d'observation générale pour la constante diélectrique des mélanges binaires réalisés entre un composé polaire non hydroxylé et un solvant apolaire. Il n'en sera plus de même dans les dilutions de solvants organiques sujets à une autoassociation prononcée tels que les alcools et les acides. La courbe de variation de la constante diélectrique peut alors présenter un ou plusieurs points d'inflexion qui traduisent une modification complexe des interactions en solution (chapitre III).

Afin de chiffrer les écarts à l'idéalité, nous utiliserons dans la suite les fonctions diélectriques d'excès absolue et relative. La fonction d'excès absolue ΔD est la différence entre la constante diélectrique expérimentale D_{exp} du mélange et la valeur théorique D_{th} calculée sur la base de la linéarité (formule I.28).

$$\Delta D = D_{\text{exp}} - D_{\text{th}} = D'_{\text{exp}} - (D_S Y_S + D_N Y_N) \quad (\text{II.8})$$

Dans le cas des mélanges du type m la fonction d'excès s'avère, par définition, toujours négative. Sa détermination pour le couple benzène-nitrobenzène est illustrée dans la figure 15 et la représentation graphique complète en est donnée dans la figure 16 d.

Les fonctions d'excès enregistrées dans divers solvants apolaires (C_6H_{12} , CCl_4 , C_6H_6) sont reportées, pour certains mélanges binaires dans les quatre panneaux de la figure 16. Ils soulignent l'influence de la nature du second constituant organique sur la valeur absolue des écarts à l'idéalité observés dans un même solvant apolaire. Ils tendent, en première approximation, à augmenter avec la constante diélectrique du composé polaire engagé (figure 16 a et b). C'est ainsi que la fonction d'excès du bromure d'éthyle en solution dans le cyclohexane demeure proche de la droite idéale alors que celles caractérisant des dérivés de polarité croissante, tels l'acétophénone ($D = 17,6$), le nitroéthane ($D = 29,1$) et le nitrobenzène ($D = 35,7$) s'en écartent progressivement (figure 16 a). Néanmoins, certains dérivés organiques de constantes diélectriques comparables manifestent en solution des comportements

diélectriques nettement différents ; ainsi le nitrométhane ($D = 37,4$), dans le benzène, s'avère beaucoup plus irrégulier que l'acétonitrile ($D = 36,8$) par suite de la modification importante de la polarité du solvant nitré sous l'influence de la dilution.

Dans un mélange du type m entre un composé polaire N et un solvant apolaire S, l'écart à l'idéalité maximum que l'on peut enregistrer est évidemment fixé par la différence des constantes diélectriques extrêmes $D_N - D_S$. Afin de représenter plus fidèlement le degré de non idéalité de ces solutions, il paraît opportun de rapporter la fonction d'excès absolue à cette quantité ; on définit ainsi la fonction d'excès relative $\Delta D / (D_N - D_S)$. La figure 17 en présente un certain nombre d'exemples concernant des composés aliphatiques et aromatiques en solution dans le benzène. Elle confirme que les milieux impliquant un dérivé nitré ou une cétone sont plus irréguliers que ceux réalisés à partir d'un nitrile ou d'un composé halogéné.

Il ressort de ces résultats que la polarité du constituant polaire apparaît progressivement exaltée lorsque sa concentration croît au sein du milieu. L'effet observé, variable en intensité suivant la nature du soluté, est dû à l'existence d'interactions dipolaires de spécificité variable qui provoquent une organisation à courte distance de la phase liquide ; cette anisotropie locale se traduit notamment par l'existence d'orientations réciproques et dépendantes entre molécules voisines.

Pour compléter les informations déjà recueillies, il reste à comparer le comportement diélectrique d'un même dérivé polaire dans divers solvants apolaires. En règle générale, les écarts à l'idéalité observés dans le cyclohexane et le benzène sont toujours d'importance comparable confirmant ainsi qu'ils sont produits principalement par le composé polaire commun à ces mélanges.

Toutefois, les courbes traduisant les fonctions d'excès se coupent de manière nette, ainsi que le montre, pour l'acétone et le nitrobenzène, la figure 16 d. Parallèlement, on observe un glissement du minimum présenté par la fonction d'excès qui se déplace pour les solvants aromatiques vers les teneurs élevées en composé polaire. Une telle inversion, avec la composition de la solution, de la disposition relative des fonctions d'excès révèle l'intervention de deux phénomènes concurrents. Aux fortes dilutions, où les molécules de soluté polaire peuvent être considérées comme indépendantes, les interactions entre dipôles sont négli-

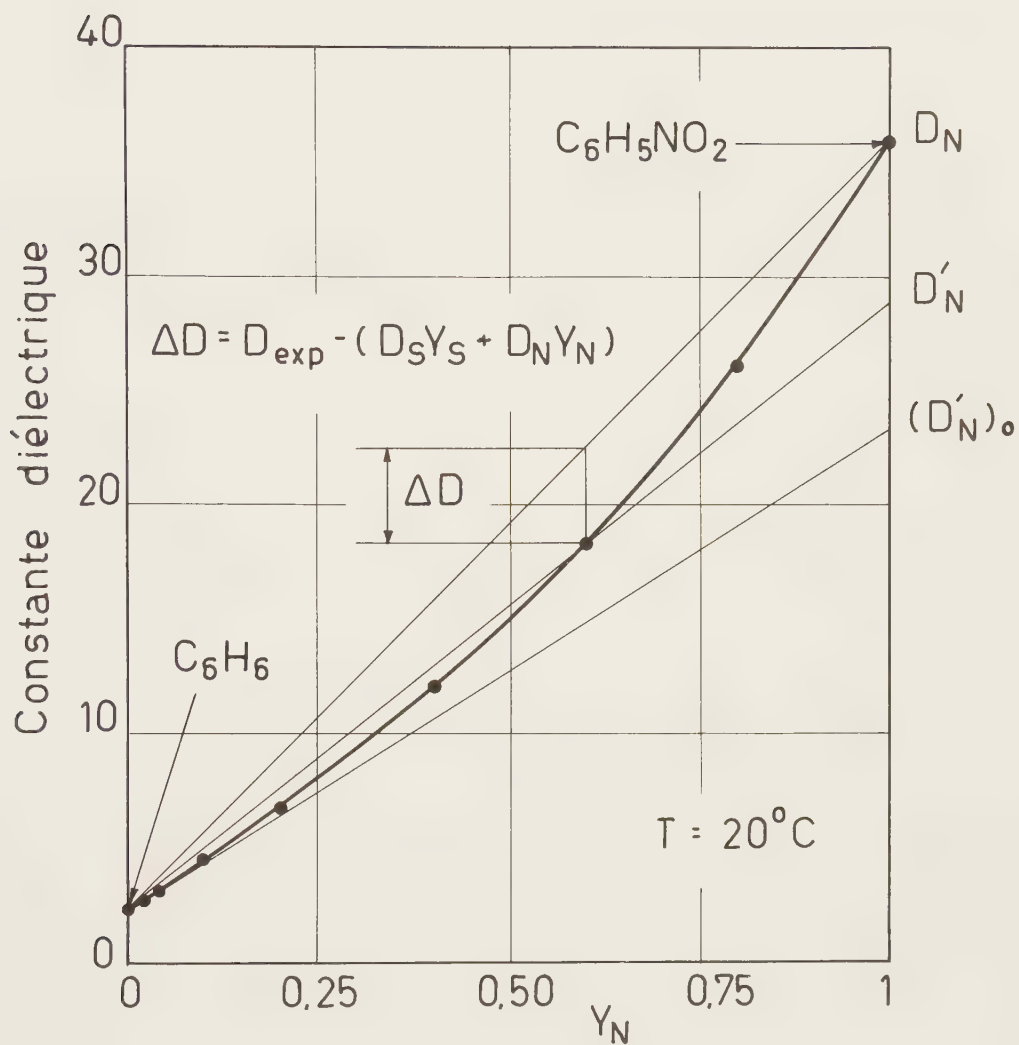


Fig.15

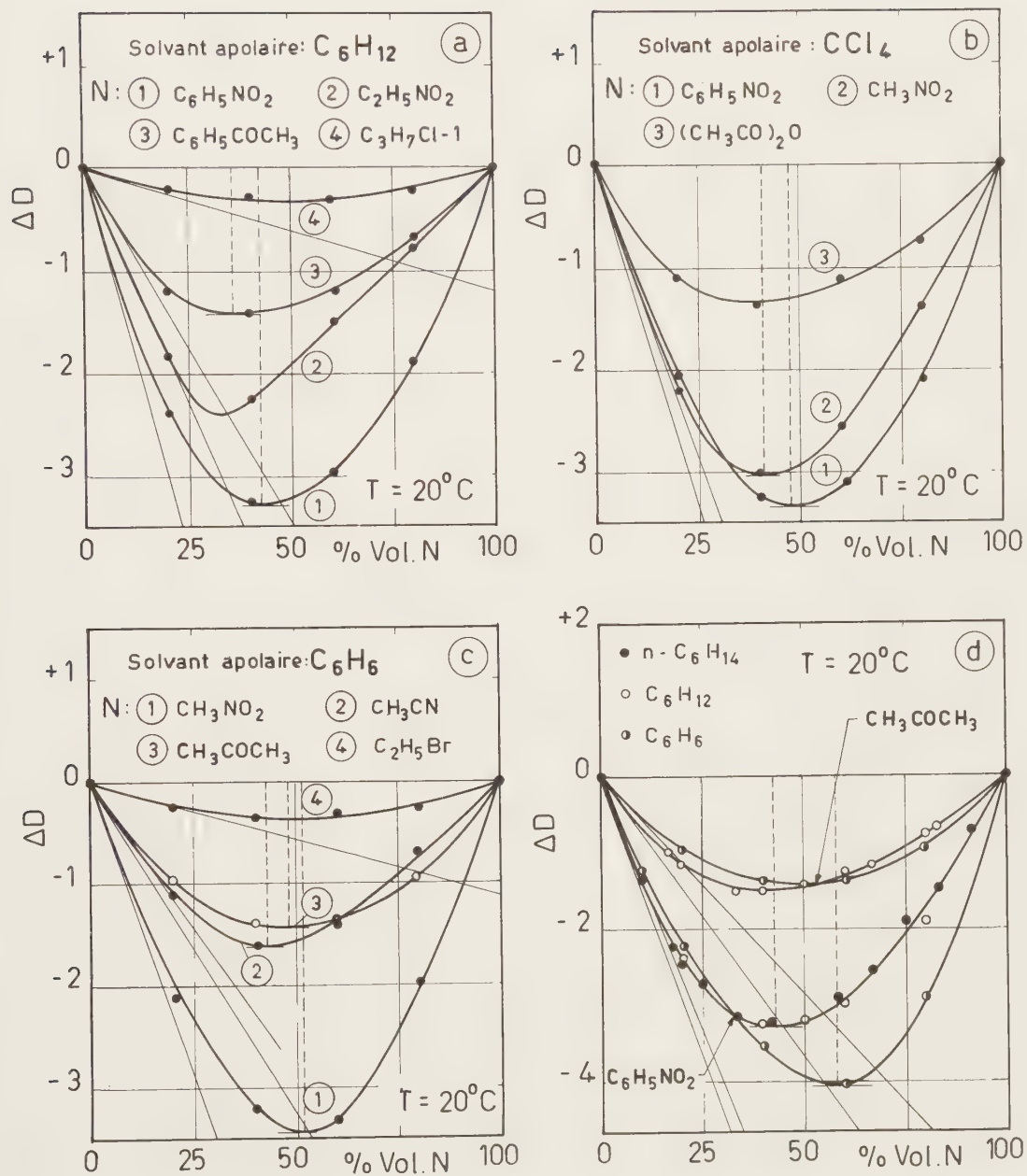


Fig.16

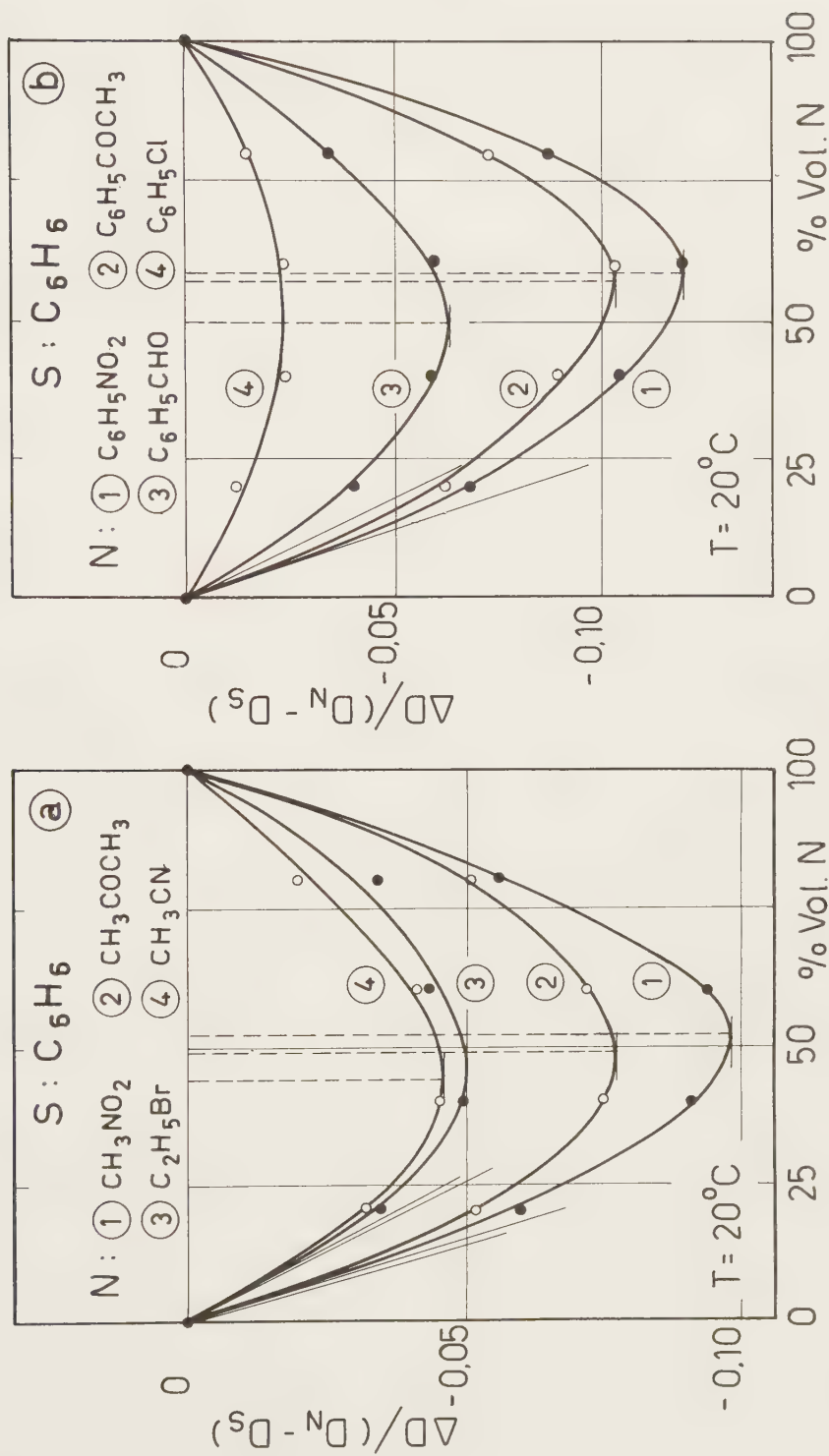


Fig. 17

geables. Par contre, la solvation du composé polaire par le milieu prend une importance notable. Ainsi que nous l'avons vu (figure 14), le soluté apparaît toujours plus polaire dans le benzène par suite du pouvoir solvatant du noyau aromatique, que dans le cyclohexane. Les écarts à l'idéalité enregistrés dans ce domaine apparaîtront donc plus faibles dans le benzène que dans le cyclohexane.

Aux fortes concentrations en substances polaires, le benzène freinera plus efficacement que le cyclohexane l'établissement des interactions dipolaires inhibant par suite l'exaltation de polarité qu'elles entraînent et augmentant ainsi l'irrégularité diélectrique du mélange.

Le fait que le cyclohexane modifie moins aisément que les solvants aromatiques la structure propre du nitrobenzène est d'ailleurs confirmé par la tendance à l'insolubilité qu'y présente ce dernier. C'est donc à la différence des propriétés solvatantes du benzène et du cyclohexane que l'on doit attribuer l'allure caractéristique des fonctions d'excès obtenues.

Les mesures diélectriques permettent d'établir que les interactions dipolaires travaillent toujours dans le sens d'un accroissement du niveau de polarité du milieu par rapport à celui prévu, pour un liquide idéal, sur la base du dipôle moléculaire intrinsèque.

Réciproquement, le moment dipolaire apparent μ_a , calculé d'après les propriétés diélectriques du composé pur en utilisant des formules théoriques telles que la relation (I.10), doit toujours être supérieur au moment intrinsèque μ_o qui caractérise la molécule isolée. Cette conclusion constituera un critère particulièrement sélectif pour tester le degré de validité des traitements électrostatiques s'appliquant à la phase liquide.

En résumé, il apparaît que tout traitement théorique, visant à représenter de manière correcte les interactions électriques non spécifiques au sein de la phase liquide, doit :

- 1°) Conduire à une loi idéale de mélange conforme aux conclusions énoncées au chapitre I.
- 2°) Définir, pour les solutés organiques engagés à faible concentration en milieu apolaire inerte, une échelle de polarité intrinsèque étroitement comparable à celle déterminée en phase gazeuse.

3°) Mener à des valeurs du moment dipolaire apparent, au sein des solvants non hydroxylés, toujours supérieures à celles de la polarité intrinsèque caractérisant la molécule isolée. On peut d'ailleurs présumer que, dans les cas simples, les écarts à l'idéalité obtenus en mélange binaire doivent être en relation plus ou moins directe avec l'exaltation de polarité enregistrée au sein du constituant polaire.

Les critères de discrimination ainsi dégagés seront utilisés dans la suite pour tester la validité des diverses théories concernant les propriétés diélectriques des liquides. C'est dans cette optique que nous aborderons successivement les problèmes posés par la détermination des moments dipolaires dans les liquides simples ou composites.

2. LA DETERMINATION DES MOMENTS DIPOLAIRES APPARENTS AU SEIN DES COMPOSES LIQUIDES.

Nous avons ébauché dans le chapitre précédent (section 1.1) les lignes directrices qui président à l'élaboration des théories cherchant à relier la constante diélectrique d'un liquide à ses propriétés électriques moléculaires. Il convient maintenant de discuter les résultats obtenus par application des développements fondamentaux classiques.

2.1. LES THEORIES CLASSIQUES ET LEURS INSUFFISANCES.

C'est à DEBYE (27, 28) que revient le mérite d'avoir proposé le premier traitement quantitatif concernant les diélectriques liquides pour lequel il a utilisé l'expression du champ interne de LORENTZ (55). La relation qui en découle, déjà rencontrée dans le cas de la phase gazeuse, s'écrit :

$$\frac{3(D - n^2)}{(D + 2)(n^2 + 2)} = \frac{4\pi}{9kT} \cdot \frac{N}{U} \mu_o^2 = \frac{4\pi N}{9kT} \cdot C\mu_o^2 \quad (\text{II.9}),$$

Lorsque la constante diélectrique du liquide tend vers des valeurs élevées, son moment dipolaire intrinsèque calculé par l'expression (II.9) demeure inférieur à une valeur limite :

$$(\mu_o)_1 = \sqrt{\frac{27kT U}{4\pi N(n^2 + 2)}} \quad (\text{II.10})$$

Pour $n^2 = 2,0$, $T = 20^\circ \text{C}$ et $U = 0,100 \text{ l. mol}^{-1}$:

$$(\mu_o)_1 = 1,90 \text{ D}$$

C'est cette limitation arbitraire des valeurs de la polarité intrinsèque calculée en milieu liquide concentré qui a été principalement opposée à la théorie de DEBYE (29). Il est d'ailleurs intéressant de comparer directement les données expérimentales aux prévisions théoriques. Dans les coordonnées de la figure 13, l'équation (II.9), pour $n^2 = 2$, est traduite par la courbe en pointillé a.

On n'observe aucun accord entre celle-ci et les points expérimentaux correspondant aux solvants non hydroxylés. La polarité ainsi déterminée pour les composés pris à l'état liquide apparaît donc largement inférieure au moment dipolaire intrinsèque mesuré en phase gazeuse. La théorie de DEBYE est en désaccord avec le troisième critère de validité énoncé dans la section précédente. De plus, elle présente le grave inconvénient de conduire à une loi idéale de variation de la constante diélectrique des mélanges binaires caractérisée par une allure hyperbolique très prononcée et déroge donc également au premier critère de discrimination.

L'origine de ces divergences doit être recherchée notamment dans la valeur du champ interne de LORENTZ lequel, étant estimé à l'aide d'un modèle macroscopique, n'est pas représentatif des interactions électriques à l'échelle moléculaire.

C'est pour tenter de remédier à ces lacunes que, depuis plus de trente ans, le problème du calcul des propriétés diélectriques d'un liquide a été repris de nombreuses fois. Certains de ces développements sont basés soit sur l'utilisation de paramètres moléculaires ou intermoléculaires complexes, dont les valeurs quantitatives ne peuvent être atteintes expérimentalement de manière indépendante, soit sur des hypothèses discutables et contestées, soit encore sur des raisonnements semi-empiriques (56, 57, 58). En conséquence, ils n'ont généralement connus que des applications fragmentaires et nous n'en effectuerons pas ici une discussion détaillée que l'on peut d'ailleurs trouver dans divers ouvrages spécialisés cités en référence. Par contre, nous envisagerons de manière approfondie quelques aspects de la théorie d'ONSAGER - KIRKWOOD (29, 30) qui constitue dans ce domaine le traitement classique le plus fécond et le plus commodément utilisable. C'est pour cette raison que nous en avons adopté le formalisme dans l'étude théorique des mélanges liquides diélectriquement idéaux. En vertu de l'accord excellent constaté alors entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux, la théorie d'ONSAGER satisfait donc au premier critère de validité.

Rappelons que l'équation de travail issue de la théorie d'ONSAGER - KIRKWOOD s'écrit sous forme généralisée (expression I.10) :

$$\mu_a^2 = g \mu_o'^2 = \frac{9 k T}{4 \pi N} \cdot \frac{(D - n^2)}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{2 D + n^2}{D} \quad (\text{II.11})$$

A ce sujet, il faut noter que, dans le travail original de KIRKWOOD (30), l'expression finale obtenue diffère quelque peu de la formule (II.11). Ainsi que l'a souligné MANDEL (59), ce fait est dû à l'omission par l'auteur, dans le calcul du champ de réaction $\bar{R}$, de la contribution qu'y apporte le moment induit par le champ de cavité.

Sur la base d'un raisonnement statistique, FRÖHLICH (60) et BUCKINGHAM (61) aboutissent également à une expression formellement comparable à l'équation (II.11).

Dans le cas limite de la phase gazeuse où les interactions spécifiques entre molécules sont le plus souvent négligeables ($g = 1$, $\mu_o' = \mu_o$) la relation (II.11) devient, puisque les valeurs de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction sont alors voisines de l'unité :

$$\frac{(D - n^2)}{3} = \frac{4 \pi}{9 k T} \cdot \frac{N}{\epsilon} \cdot \mu_o^2 \quad (\text{II.4})$$

expression qui n'est autre que la formule simplifiée de DEBYE (II.4). La théorie d'ONSAGER, comme d'ailleurs les diverses expressions de la constante diélectrique d'un liquide que nous rencontrerons ultérieurement, se réduit donc pour un composé gazeux au traitement de DEBYE. En phase gazeuse, le calcul du champ interne n'offre en effet guère de difficulté car, les interactions électrostatiques entre molécules voisines étant faibles, ce dernier s'identifie avec le champ polarisant extérieur.

Afin de chiffrer l'influence des interactions moléculaires spécifiques sur les propriétés diélectriques d'un solvant, nous appellerons coefficient de non idéalité diélectrique ρ le carré du rapport des moments intrinsèques apparent μ_a et réel μ_o :

$$\mu_a^2 = \rho \mu_o^2 \quad (\text{II.12})$$

L'équation (II. 11) peut alors s'écrire :

$$\frac{(D - n^2)(2D + n^2)}{D(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N}{9 k T} \cdot \rho C \mu_o^2 \quad (\text{II. 13})$$

Comme pour les liquides polaires, la constante diélectrique est notablement supérieure au carré de l'indice de réfraction (tableau I), on peut poser en première approximation que :

$$2 D + n^2 \cong 2 D$$

L'équation (II. 13) devient alors :

$$(D - n^2) = \frac{4\pi N}{9 k T} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{2} \cdot \rho C \mu_o^2 \quad (\text{II. 14})$$

Pour $T = 20^\circ \text{C}$, $n^2 = 2,0$ et $\rho = 1$, on obtient :

$$(D - 2) = 0,166 C \mu_o^2 \quad (\text{II. 15})$$

Pour les solvants idéaux ($\rho = 1$), la formule simplifiée (II.15) prévoit une relation linéaire entre la constante diélectrique du milieu et sa force dipolaire $C \mu_o^2$; elle est traduite dans la figure 13 par la droite en pointillé b qui permet de tester rapidement le degré de validité de la théorie d'ONSAGER. On constate en effet que les points expérimentaux caractérisant les solvants non hydroxylés sont généralement situés au-dessous de cette droite. Par suite, ces solvants apparaissent sur la base de l'équation (II. 14) comme moins polaires ($\rho < 1$) que ne le laisserait prévoir leur force dipolaire. Ce fait est confirmé par les colonnes 2 et 3 du tableau II où sont reportées les valeurs du moment intrinsèque apparent μ_a et du coefficient de non idéalité diélectrique ρ , calculés à partir des expressions (II.11) et (II.12) pour certains solvants organiques. La grande majorité d'entre eux, du moins pour les composés non hydroxylés, présentent un coefficient ρ inférieur à l'unité. Dans l'hypothèse où la théorie d'ONSAGER-KIRKWOOD est supposée rendre compte de façon correcte des influences purement électrostatiques, on serait donc conduit à admettre, pour interpréter ce résultat, l'existence d'interactions dipolaires spécifiques contribuant à masquer, en milieu concentré, la polarité des molécules individuelles.

Par suite les mélanges de ces solvants polaires avec un composé apolaire devraient nécessairement donner lieu à des écarts positifs à l'idéalité ($\Delta D > 0$) ; la dilution provoquerait en effet la destruction progressive des interactions dipolaires défavorables entraînant ainsi un gain dans la polarité globale du milieu par rapport à la loi linéaire. Or, une telle déduction est en désaccord complet avec les résultats expérimentaux concernant cette catégorie de mélanges toujours caractérisés par des fonctions d'excès négatives.

Ainsi, la théorie d'ONSAGER-KIRKWOOD, si elle conduit à une expression correcte de la constante diélectrique d'un mélange idéal, ne permet pas de relier de manière cohérente les échelles de polarité en milieu liquide concentré et en phase gazeuse ; elle ne répond donc pas au troisième critère de validité énoncé précédemment. On doit en conclure que le traitement d'ONSAGER recèle, dans sa traduction des interactions électrostatiques en phase liquide, des imperfections qui sont responsables de la contradiction observée entre les résultats expérimentaux et certaines prévisions de la théorie.

A la lumière des informations précédentes, il convient donc de revenir sur le problème posé par le calcul du champ interne $\vec{F}$ dont l'évaluation dépend étroitement des modèles électrostatiques utilisés.

2.2. LES MODIFICATIONS APPORTEES A LA THEORIE D'ONSAGER ET LEURS INCIDENCES SUR L'ECHELLE DE POLARITE EN MILIEU CONCENTRE.

Le champ électrique exercé par un dipôle en un point de l'espace est fonction d'un facteur électrique, son moment dipolaire, et d'un facteur géométrique, la distance qui sépare le point considéré du centre du dipôle. On conçoit, par extension au cas d'un liquide, que le calcul du champ interne repose sur des modèles théoriques définis à partir des caractéristiques électriques et géométriques de ses molécules.

C'est ainsi que le traitement d'ONSAGER (29) postule une représentation de l'état liquide reposant sur les quatre hypothèses suivantes :

- 1°) L'organisation à courte distance de la phase liquide est négligeable car il n'existe pas d'interactions privilégiées entre une molécule centrale quelconque et certaines de ses voisines immédiates. Par suite, l'entourage moléculaire peut être assimilé à un milieu homogène, continu et isotrope.

- 2°) Celui-ci est caractérisé du point de vue de ses propriétés électriques par une grandeur unique : la constante diélectrique de la substance.
- 3°) Le volume statistique occupé par une molécule est de forme sphérique et correspond au quotient du volume molaire du liquide par le nombre d'AVOGADRO :

$$\frac{4\pi}{3} a^3 = \frac{V}{N} \quad (\text{II.16})$$

où a est le rayon de la sphère d'encombrement moléculaire.

- 4°) La dissymétrie électrique d'une molécule au sein d'un liquide soumis à un champ polarisant uniforme est traduite par un dipôle ponctuel placé au centre de la sphère d'encombrement moléculaire.

La nature des modèles retenus pour exprimer les interactions électrostatiques en phase liquide conditionne, bien entendu, le degré de validité de la théorie qui en découle. C'est pourquoi, à partir d'un examen attentif du schéma d'ONSAGER, nous envisagerons et nous justifierons certaines variantes théoriques qui nous paraissent susceptibles de conduire à une représentation plus fidèle des faits.

En ce qui concerne la première des hypothèses précédentes, nous avons déjà souligné au chapitre I qu'il était possible de généraliser formellement la théorie d'ONSAGER aux liquides présentant une organisation locale importante moyennant l'introduction de facteurs spécifiques ($g, \overline{\delta\mu}_A, \overline{\delta\mu}_D$). Toutefois, l'estimation théorique de ces derniers demeure toujours une tâche difficile (62) et c'est par une interprétation judicieuse des résultats expérimentaux qu'il faut le plus souvent en préciser la valeur. Quant aux modifications apportées aux autres hypothèses d'ONSAGER, elles concernent principalement le mode de caractérisation des propriétés électriques du milieu et la définition de la géométrie moléculaire.

2.21. L'influence du mode de caractérisation des propriétés électriques de l'entourage moléculaire.

Le calcul du champ interne $\vec{F}$ s'exerçant sur une molécule d'un diélectrique polarisé s'effectue en résolvant l'équation de POISSON qui régit la distribution des potentiels et, par conséquent, des champs électriques dans le milieu. Les résultats obtenus sont fonction des

conditions aux limites qu'impliquent les modèles théoriques adoptés pour schématiser les interactions électrostatiques au sein du liquide.

D'après ONSAGER, le champ interne résulte de la superposition vectorielle de deux composantes élémentaires : le champ de cavité et le champ de réaction.

Le premier (figure 18 a) représente le champ régnant dans une cavité fictive engendrée par abstraction d'une molécule d'un diélectrique au sein duquel s'exerce un champ uniforme $\vec{E}$. Ce dernier, focalisé par la présence de la cavité sphérique ainsi créée y donne naissance à un champ électrique uniforme $\vec{G}$, parallèle au champ polarisant $\vec{E}$, dont l'expression vectorielle s'écrit :

$$\vec{G} = \frac{3 D}{2 D + 1} \cdot \vec{E} \quad (\text{II. 17})$$

Le champ de cavité traduit donc l'influence des conditions électriques extérieures imposées à l'échantillon mais ne chiffre en aucune façon la force des interactions électrostatiques dues aux propriétés électriques moléculaires propres à la substance.

C'est ce rôle que s'efforce de remplir le champ de réaction (figure 18 b). Il résulte d'un couplage entre le milieu et le dipôle central par l'intermédiaire de la polarisation que ce dernier y produit. Son expression vectorielle s'écrit d'après ONSAGER :

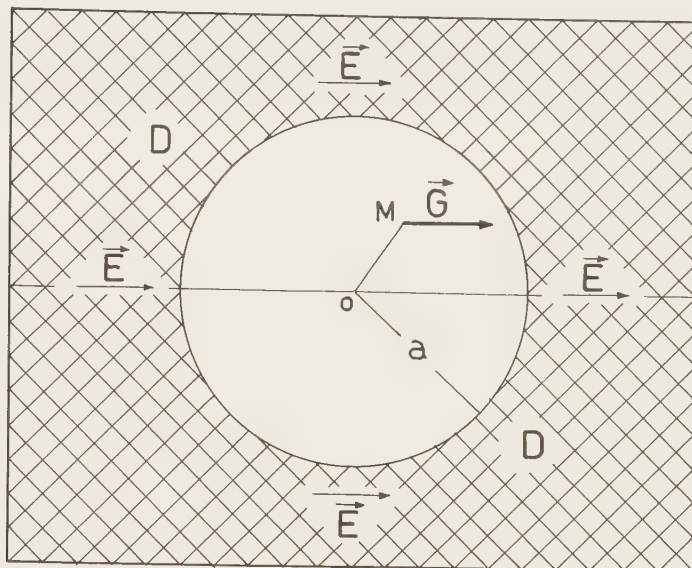
$$\vec{R} = \frac{2 (D - 1)}{2 D + 1} \cdot \frac{\vec{\mu}}{a^3} \quad (\text{II. 18})$$

En tout point de la cavité moléculaire, le champ de réaction est parallèle au dipôle et d'intensité constante.

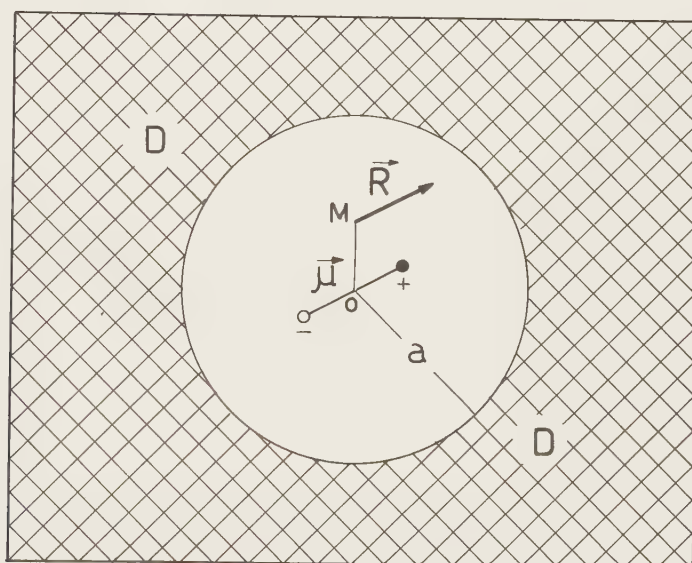
Le champ interne apparaît alors comme la somme des champs de cavité et de réaction :

$$\vec{F} = \frac{3 D}{2 D + 1} \cdot \vec{E} + \frac{2 (D - 1)}{2 D + 1} \cdot \frac{\vec{\mu}}{a^3} \quad (\text{II. 19})$$

L'intervention de la constante diélectrique dans l'équation précédente découle de la seconde hypothèse d'ONSAGER qui traduit les caractéristiques électriques de l'entourage moléculaire à l'aide de cette propriété.



(a)



(b)

Fig. 18

Une telle représentation semble justifiée pour le calcul du champ de cavité puisque le champ extérieur s'exerce alors sur les molécules de la substance au travers d'une épaisseur macroscopique de matière dont la réponse électrique à la sollicitation du champ polarisant est, par définition, mesurée par la constante diélectrique statique du milieu,

Par contre, dans la détermination du champ de réaction, le problème de la caractérisation des propriétés électriques de l'entourage moléculaire apparaît plus complexe.

a) La nature du champ de réaction.

Conformément à l'hypothèse d'ONSAGER, on pourrait vouloir rattacher les interactions électrostatiques qui se développent entre un dipôle central et son entourage aux phénomènes intervenant par exemple dans la mesure de la constante diélectrique statique. Les molécules subiraient alors, d'une part, une distorsion dans la répartition de leurs charges électriques et, d'autre part, une orientation de leur dipôle permanent par rapport à la direction du champ local. Toutefois, la cavité d'ONSAGER ne contient qu'un seul dipôle et les réponses électriques à l'échelle moléculaire doivent être notablement différentes de celles que l'on observe dans un milieu continu soumis à un champ constant. Bien qu'il soit difficile de s'en faire a priori une idée précise, la définition du modèle destiné au calcul du champ de réaction appelle néanmoins certaines remarques.

En phase liquide, un dipôle électrique ne peut conserver son orientation spatiale que durant un temps Δt très court, car la molécule qui le porte est animée, du fait de l'agitation thermique, d'un mouvement de rotation permanent dont les caractéristiques sont perturbées de manière brusque et aléatoire chaque fois qu'elle entre en collision (60). Ce phénomène est en partie responsable de l'absence de structure fine dans les spectres de vibration enregistrés en solution (63). Par suite, les dipôles constituant l'environnement d'une molécule centrale soumettent cette dernière à des champs électriques fluctuants (64), dont la résultante a une valeur instantanée différente de zéro, mais une valeur moyenne nulle. Ainsi, au sein d'un liquide ne présentant pas d'organisation locale importante, une molécule ne subit pas d'influence directe de la part de ses voisines. Le champ de réaction résulte donc d'une interaction plus indirecte dans laquelle le dipôle inducteur, dont les mouvements sont régis par l'agitation thermique, polarise le milieu environnant et en suscite une réaction électrique (figure 18 b).

A ce stade, il convient de souligner que les possibilités d'action d'un champ électrique variable sur une molécule polaire sont parfois limitées à la seule polarisation de distorsion (28, 65). En effet, l'orientation d'un dipôle dans un champ électrique ne s'effectue pas de manière instantanée en raison de la résistance opposée par le milieu aux mouvements moléculaires. Tout processus d'orientation est donc caractérisé par un temps de relaxation τ auquel correspond une fréquence critique ν_0 ($\nu_0 = 1/2\pi\tau$). Pour les molécules constitutives des solvants organiques courants, les valeurs expérimentales des fréquences critiques sont comprises entre 10^{10} et 10^{11} Hertz (66). Soumis à un champ périodique de fréquence $\nu = \nu_0$, le dipôle ne suit les variations de la sollicitation électrique qu'avec un déphasage important. Pour des fréquences légèrement supérieures ($\nu = 5 \nu_0$), la polarisation d'orientation disparaît même quasi totalement. Il ne subsiste plus que la polarisation induite qui, par suite de la mobilité des charges électriques, peut seule continuer à épouser les variations du champ électrique ; le liquide se comporte alors comme un composé apolaire.

Dans la transposition de ces phénomènes à l'échelle moléculaire, il est nécessaire d'estimer la vitesse de fluctuation du champ électrique créé par un dipôle. Comme l'orientation spatiale de celui-ci est modifiée à chaque collision subie par la molécule qui le porte, le nombre de collisions Z par unité de temps est susceptible d'en fournir une première indication ; il joue en l'occurrence un rôle analogue à celui rempli par la fréquence dans le cas d'un champ périodique. En phase liquide, la valeur de Z , pour les solvants organiques usuels, calculée d'après la théorie des collisions, est de l'ordre de 10^{12} à 10^{13} rencontres par seconde (67). Il faut souligner de plus que les mouvements permanents de rotation moléculaire sont susceptibles d'accroître encore la rapidité de la variation du champ dipolaire. De même, lorsque le champ électrique envisagé est exercé par un certain nombre de dipôles et résulte par suite de la superposition de composantes soumises à des mouvements aléatoires, sa fréquence de fluctuation peut devenir supérieure à la valeur Z .

De la comparaison entre le nombre de collisions Z et la fréquence critique ν_0 , il ressort que la fluctuation du dipôle inducteur semble constituer un phénomène plus rapide que l'orientation des molécules dans le champ qu'il crée. En l'absence d'interactions privilégiées entre

proches voisins, la polarisation d'orientation, produite dans son entourage par le dipôle central, apparaît donc négligeable (68). Dans cette hypothèse, l'environnement d'un dipôle se comporte essentiellement, vis-à-vis des sollicitations exercées par ce dernier, comme un milieu polarisable et non comme un milieu polaire.

Certes, il n'en serait plus de même au sein d'un liquide présentant une structuration locale notable. L'anisotropie des interactions moléculaires entraînerait alors une orientation mutuelle et réciproque de certains dipôles contigus. Les conséquences diélectriques de ce phénomène sont traduites formellement par le facteur de KIRKWOOD g et l'incrément dipolaire $\delta\bar{\mu}_A$, mais nous avons déjà signalé que leur évaluation quantitative sur la base des caractéristiques moléculaires intimes demeure généralement inaccessible à la théorie.

Dans le cas envisagé présentement où l'on peut négliger l'organisation à courte distance du liquide, il paraît intéressant de pousser plus avant les notions ainsi dégagées concernant la réponse électrique du milieu environnant au dipôle inducteur. En effet, le couplage électrostatique qui donne naissance au champ de réaction peut alors être schématisé de la manière suivante : considérons le modèle constitué par un dipôle central $\bar{\mu}$ qu'entourent à égale distance quatre molécules identiques A, B, C, D situées à angle droit (figure 19). Le dipôle central exerce sur ces molécules des champs électriques dont la direction et l'intensité dépendent de leur emplacement respectif. Si les molécules A et B, disposées suivant l'axe du dipôle, sont soumises à un même champ $\bar{E}$, C et D subissent par contre un champ opposé à $\bar{E}$ et d'intensité moindre ($-\bar{E}/2$). Ces champs polarisants vont créer au sein des quatre molécules des moments dipolaires induits $\bar{\mu}_{ind}$ qui leur sont directement proportionnels, le facteur de proportionnalité n'étant autre que la polarisabilité moléculaire α . Réciproquement, les dipôles induits réagissent sur le dipôle central en exerçant des champs électriques parallèles et de même sens dont la somme géométrique constitue le champ de réaction $\bar{R}$ (figure 19). Celui-ci résulte donc d'un couplage entre dipôles induits et dipôle inducteur.

A ce propos, il est intéressant de noter qu'en vertu de la disposition qu'adoptent les dipôles induits par rapport au moment électrique central, il se développe entre les molécules voisines des forces d'attraction qui, dans le cas des liquides, contribuent à en assurer la cohésion. Le champ de réaction et certaines forces de VAN DER WAALS, telles que les forces de LONDON et de DEBYE (1), reposent par suite sur des processus d'interaction fort comparables.

D'après le modèle électrostatique présenté, le champ de réaction devrait donc être fonction de l'intensité du dipôle inducteur ($\overline{\mu}$), de la polarisabilité du milieu environnant (α) et des caractéristiques géométriques fixant la position relative des molécules en interaction :

$$R = f(\overline{\mu}, \alpha, \text{caractéristiques géométriques}) \quad (\text{II.20})$$

Or, dans le traitement du champ de réaction effectué par ONSAGER (formule II.18), la capacité de réponse du milieu est représentée par sa constante diélectrique statique qui, mise à part le cas particulier des liquides apolaires, ne reflète aucunement la polarisabilité du milieu. Alors que la constante diélectrique basse fréquence est principalement fonction du moment dipolaire intrinsèque, c'est l'indice de réfraction infrarouge de la substance qui est en réalité relié à sa polarisabilité moléculaire moyenne (28) par la formule :

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} a^3 \quad (\text{II.21})$$

où a est le rayon de la sphère d'encombrement moléculaire.

Etant donné que la polarisabilité de l'entourage moléculaire semble jouer un rôle prédominant dans l'établissement du champ de réaction, il s'avère plus judicieux, dans le calcul de ce dernier, de caractériser le milieu par le carré de son indice de réfraction infrarouge. C'est une modification analogue qui a été proposée dans des variantes de la théorie de BAUER, MAGAT et KIRKWOOD, concernant l'influence des propriétés électriques du milieu sur les fréquences d'absorption infrarouge des vibreurs diatomiques (11, 12). L'expression du champ de réaction obtenue en utilisant un modèle sphérique et isotrope, analogue dans ses autres particularités à celui envisagé par ONSAGER, s'écrit alors :

$$\overline{R}_\alpha = \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \cdot \frac{\overline{\mu}}{a^3} \quad (\text{II.22})$$

où $\overline{R}_\alpha$ est désigné comme champ de réaction de polarisabilité. Puisque le carré de l'indice de réfraction d'une substance polaire est notablement inférieur à sa constante diélectrique basse fréquence, le champ de réaction de polarisabilité $\overline{R}_\alpha$ est toujours plus faible que le champ de réaction d'ONSAGER $\overline{R}$ (figure 20) :

$$\overline{R}_\alpha < \overline{R}$$

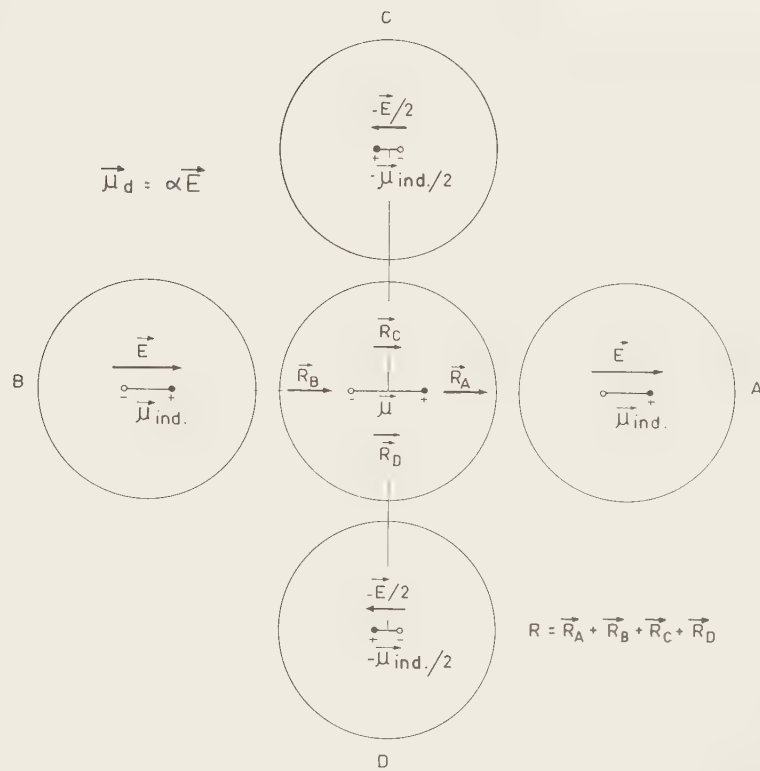


Fig. 19

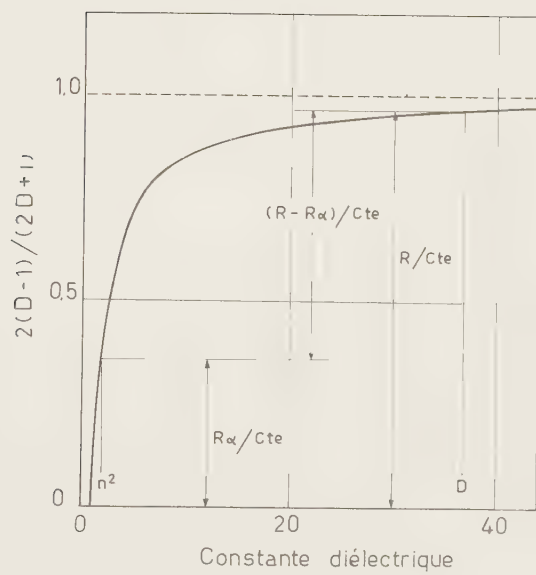


Fig. 20

On peut donc s'attendre à ce que la théorie des diélectriques liquides basée sur la notion de champ de réaction de polarisabilité conduise à une échelle de polarité apparente différente en valeur absolue de celle fournie par la théorie d'ONSAGER.

b) Les apports du champ de réaction de polarisabilité à l'expression quantitative de la constante diélectrique d'un liquide.

Le champ interne, somme du champ de réaction et du champ de cavité, s'écrit, en utilisant la valeur du champ de réaction de polarisabilité (relation II.22) :

$$\overline{F} = \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \cdot \frac{\overline{\mu}}{a^3} + \frac{3D}{2D + 1} \overline{E} \quad (\text{II.23})$$

Le moment dipolaire en phase liquide $\overline{\mu}$ est fourni par la formule (I.6) :

$$\overline{\mu} = \overline{\mu}'_o + \overline{\mu}_d = \overline{\mu}'_o + \alpha \overline{F}$$

En explicitant sa valeur à l'aide des relations (II.21) et (II.23), on obtient :

$$\overline{\mu} = \frac{(n^2 + 2)(2n^2 + 1)}{9n^2} \overline{\mu}'_o + \frac{(2n^2 + 1)(n^2 - 1)}{3n^2} \cdot \frac{D}{2D + 1} a^3 \overline{E} \quad (\text{II.24})$$

De plus, on a, d'après les équations fondamentales des diélectriques (chapitre I) :

$$4\pi p = \frac{4\pi}{G} N \overline{\mu} = (D - 1) E \quad (\text{II.25})$$

où $\overline{\mu}$ est la projection moyenne du dipôle moléculaire sur la direction du champ polarisant. Sa valeur est fournie par l'application combinée des théories statistiques de DEBYE et de KIRKWOOD (28, 30) :

$$\overline{\mu} = \frac{(n^2 + 2)^2 (2n^2 + 1)^2}{81 n^4} \cdot \frac{3D}{2D + 1} \cdot \frac{g \mu_o'^2}{3 k T} E + \frac{(2n^2 + 1)(n^2 - 1)}{3 n^2} \cdot \frac{D}{2D + 1} a^3 E \quad (\text{II.26})$$

Compte tenu des relations (II.25) et (II.26), on obtient finalement après réarrangement :

$$(\mu_a^2)_\alpha = g\mu_o^2 = \frac{9kT}{4\pi N} \cdot U \cdot \frac{(D - n^2)}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{9n^2(2Dn^2 + 1)}{D(2n^2 + 1)^2} \quad (\text{II.27})$$

où (μ_a) désigne la valeur du moment intrinsèque apparent en milieu liquide fournie par la formule (II.27). A partir de celle-ci on atteint le coefficient de non idéalité diélectrique :

$$p_\alpha = \frac{(\mu_a^2)_\alpha}{\mu_o^2} \quad (\text{II.28})$$

L'application aux mélanges de la théorie des diélectriques utilisant l'expression du champ de réaction de polarisabilité confirme la loi idéale dégagée au chapitre précédent ; elle satisfait donc au premier critère de validité. La variation linéaire de la constante diélectrique du milieu s'affirme d'ailleurs, de manière encore plus nette. En effet, dans le cas des mélanges entre un composé polaire et un solvant apolaire, la faible dérive à la linéarité prévue sur la base du modèle d'ONSAGER (figure 2, courbe 1), se trouve considérablement réduite (courbe en pointillé I). Ce fait justifie a fortiori notre adoption, pour tous les types de mélanges, d'une loi idéale de variation unique, linéaire en fonction des fractions en volume.

En ce qui concerne le calcul des moments intrinsèques apparents et des coefficients de non idéalité diélectrique, les données obtenues à partir des équations (II.27) et (II.28) pour certains solvants organiques sont présentées dans le tableau II. Il apparaît que les moments dipolaires apparents $(\mu_a)_\alpha$ (colonne 4) et par suite les coefficients de non idéalité p_α , déterminés dans le cas présent, sont toujours supérieurs à ceux calculés à partir de la théorie d'ONSAGER classique (colonnes 2 et 3). Cette conclusion ressort immédiatement de l'examen des relations (II.11) et (II.27) ; comme le carré de l'indice de réfraction d'un liquide est nettement supérieur à l'unité, l'inégalité suivante est toujours respectée :

$$\frac{9n^2(2Dn^2 + 1)}{(2n^2 + 1)^2} > 2D + n^2$$

mais implique :

$$(\mu_a^2)_\alpha > \mu_a^2 \quad \text{et} \quad p_\alpha > p$$

Ainsi, la considération de la seule polarisabilité de l'entourage moléculaire dans le calcul du champ de réaction entraîne un glissement vers les moments dipolaires élevés de l'échelle de polarité apparente en milieu concentré. Or, nous avons souligné précédemment que les moments intrinsèques apparents issus de la théorie d'ONSAGER se révèlent le plus souvent trop faibles. Par suite, l'équation (II.27), qui en fournit des valeurs accrues, est donc susceptible de traduire plus fidèlement les résultats expérimentaux. On constate notamment que, pour la presque totalité des solvants organiques envisagés dans le tableau II, le coefficient de non idéalité diélectrique (colonne 5) devient alors supérieur à l'unité, ainsi que l'illustre la figure 13. La droite B qui y est reportée n'est autre que la représentation graphique de la formule simplifiée issue, dans le cas des dérivés polaires ($D \gg 2$), de l'équation (II.27) soit :

$$(D - n^2) = \frac{4\pi N}{9kT} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2 (2n^2 + 1)^2}{18n^4} \cdot p_d C \mu_o^2 \quad (\text{II.29})$$

Pour $T = 20^\circ \text{C}$ et $n^2 = 2$, on obtient :

$$(D - 2) = 0,115 p_d C \mu_o^2 \quad (\text{II.30})$$

En l'absence d'organisation locale de la phase liquide ($p_d = 1$), il existe donc également, comme dans le cas de la théorie classique d'ONSAGER, une relation sensiblement linéaire entre la constante diélectrique du milieu et sa force dipolaire intrinsèque.

$$(D - 2) = 0,115 C \mu_o^2 \quad (\text{II.31})$$

Toutefois, la droite B qui traduit dans les coordonnées de la figure 13 l'expression (II.31) a une pente nettement inférieure à celle de la droite b qui représente la relation simplifiée d'ONSAGER (II.15). Il en résulte que les points figuratifs de la plupart des solvants organiques non hydroxylés sont situés au-dessous de b ($p_d < 1$) mais au-dessus de la droite B ($p_d > 1$).

Puisque les coefficients de non idéalité diélectrique, calculés dans la théorie fondée sur l'emploi du champ de réaction de polarisabilité, s'avèrent généralement supérieurs à l'unité, cette dernière paraît donc susceptible de répondre en première approximation à notre troisième critère de validité. On pourrait, dès lors, en envisager l'application au calcul des moments dipolaires en solution diluée afin de vérifier si

le traitement proposé satisfait également au second critère de validité des théories diélectriques. Avant d'effectuer ce contrôle final, il apparaît toutefois utile d'améliorer les modèles électrostatiques utilisés sur le plan de la géométrie moléculaire.

2.22. L'influence de la géométrie moléculaire.

La théorie classique d'ONSAGER étant basée sur un modèle moléculaire sphérique à dipôle central, il était intéressant d'envisager l'influence, sur l'expression de la constante diélectrique d'un liquide, de la localisation intramoléculaire du dipôle et de la forme géométrique de ses molécules constitutives. La localisation intramoléculaire du dipôle joue un rôle considérable sur le degré d'organisation du liquide car elle contribue à exalter ou à réduire les phénomènes de couplage dipolaire ou d'association intermoléculaire. Son influence relevant des caractéristiques structurales fines de la molécule, il s'avère difficile, voire impossible, d'en évaluer les conséquences diélectriques par un simple traitement électrostatique. Tout au plus, a-t-on pu montrer (69) que la localisation du dipôle était sans influence sur l'évaluation du champ de réaction dans un modèle sphérique. Le champ de réaction moyen créé par un dipôle excentrique est, en effet, identique à celui engendré par un moment électrique central.

L'influence de la forme moléculaire a fait, quant à elle, l'objet de travaux nombreux qui se caractérisent généralement par une extrême complexité mathématique. La plupart d'entre eux, quasi exclusivement théoriques, ne sont pas appuyés par des vérifications expérimentales suffisamment amples pour permettre d'en établir le degré de validité exact (70, 71). Ils s'avèrent d'ailleurs, sur le plan pratique, difficilement utilisables par suite de l'absence de formules de travail permettant le calcul numérique aisé et rapide des moments dipolaires en phase liquide.

D'autres, négligeant de manière injustifiée l'intervention d'interactions spécifiques, veulent imputer la totalité des écarts observés entre les moments dipolaires d'une substance étudiée dans les états liquide et gazeux à la forme non sphérique des entités chimiques (72). Il n'empêche toutefois que la géométrie moléculaire apparaît comme étant un facteur à prendre en considération dans le traitement des propriétés diélectriques d'un liquide (68, 73, 74, 75). Pour s'en convaincre, il suffit de faire appel à des faits connus tels que la modification du champ électrostatique, s'exerçant dans une cavité rectangulaire infiniment étroite et située au sein d'un diélectrique uniformément polarisé, sui-

vant l'orientation de la cavité. En effet, lorsqu'elle est parallèle au champ polarisant le champ de cavité est égal à ce dernier. Par contre, en position perpendiculaire, le champ de cavité augmente considérablement puisqu'il vaut alors $\overrightarrow{DE}$ (28).

De même, l'effet KERR constitue un exemple classique de l'influence de la forme moléculaire sur les propriétés électrostatiques d'un liquide (76).

Dans le cadre de la théorie électrostatique basée sur le champ de réaction de polarisabilité, qui a été envisagée dans la section précédente, il convient donc de préciser le rôle exact de la géométrie moléculaire. Pour ce faire, nous assimilerons la molécule à un ellipsoïde de révolution car les modalités du calcul des champs électrostatiques dans ce modèle sont actuellement bien connues (77, 78). Nous n'en présentons donc ici que les points strictement indispensables à la compréhension de l'exposé.

a) La traduction de la géométrie moléculaire par le modèle ellipsoïdal.

Un grand nombre de molécules organiques de structure assez simple ont une forme géométrique assimilable en bonne approximation à un ellipsoïde de révolution. Toutefois, dans la théorie des diélectriques, le facteur important n'est pas la forme de la molécule, mais celle du volume d'encombrement qui lui est imparti au sein du milieu. En phase liquide où les molécules sont quasiment jointives, on peut représenter celui-ci par un ellipsoïde de révolution concentrique au premier et admettant même excentricité. Un ellipsoïde de révolution est engendré par rotation d'une ellipse d'excentricité e autour de l'un de ses axes de symétrie. La rotation autour du grand axe donne naissance à un ellipsoïde de révolution allongé (ϵ_A) alors que la rotation autour du petit axe conduit à un ellipsoïde de révolution aplati (ϵ_a). Pour la commodité on peut rapporter l'ellipsoïde à un système de trois axes perpendiculaires : Ox, Oy et Oz, ayant pour origine le centre O de l'ellipse génératrice, Ox se rapportant à l'axe de révolution. La longueur de l'ellipsoïde vaut suivant l'axe de révolution $2 l_x$ et suivant un axe perpendiculaire $2 l_y$. Le volume de l'ellipsoïde d'encombrement doit être égal, comme dans le cas de la cavité sphérique, au quotient du volume molaire de la substance par le nombre d'AVOGADRO :

$$\frac{4\pi}{3} l_x l_y^2 = \frac{U}{N} \quad (\text{II, 32})$$

Pour compléter le modèle, le dipôle moléculaire est supposé placé au centre de l'ellipsoïde et dirigé suivant l'axe de révolution de celui-ci (figure 22).

Le calcul des champs électrostatiques dans un modèle ellipsoïdal fait intervenir deux facteurs géométriques S_x et S_y . Ils apparaissent respectivement dans l'expression des composantes des divers champs électriques suivant l'axe de révolution Ox ou suivant un axe perpendiculaire à ce dernier ; leurs valeurs sont de plus liées par la relation :

$$S_x + 2 S_y = 1 \quad (\text{II.33})$$

Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution allongé ou aplati, les facteurs S_x^A et S_x^a sont donnés par les expressions :

$$S_x^A = \left[\frac{1}{e^2} - 1 \right] \cdot \left[\frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} - 1 \right] \quad (\text{II.34})$$

$$S_x^a = \frac{1}{e^2} \cdot \left[1 - \frac{1-e^2}{e} \operatorname{Arctang} \frac{e}{1-e^2} \right] \quad (\text{II.35})$$

Les valeurs des facteurs S_x^A et S_x^a calculés pour diverses excentricités e figurent dans le tableau III.

L'utilisation de ce modèle moléculaire ellipsoïdal à dipôle axial permet d'atteindre assez aisément, ainsi que l'illustre le paragraphe suivant, l'expression des champs électrostatiques en phase liquide.

b) Le calcul des champs électrostatiques dans le modèle ellipsoïdal.

Le champ interne $\vec{F}$ étant obtenu par addition du champ de cavité et du champ de réaction, nous en envisagerons tour à tour la détermination :

a) le champ de cavité.

Le champ $\vec{G}$ régnant dans la cavité ellipsoïdale, formée par abstraction d'une molécule d'un diélectrique uniformément polarisé, est uniforme et ses projections sur chacun des trois axes rectangulaires liés à l'ellipsoïde sont données par la formule générale (72, 77) :

$$\vec{G}_\epsilon \cdot \vec{u}_i = \frac{D}{D + (1 - D) S_i} \cdot \vec{E} \cdot \vec{u}_i = \frac{\vec{E} \cdot \vec{u}_i}{K_i} \quad (\text{II.36})$$

où $\vec{u}_i$ désigne le vecteur unitaire de l'axe i , S_i le facteur géométrique propre à l'axe i et $\vec{E}$ le champ uniforme s'exerçant au sein du diélectrique.

La projection la plus intéressante pour la suite de l'exposé est celle se rapportant à l'axe de révolution Ox car ce dernier porte le dipôle intrinsèque de la molécule. D'après (II.36), elle s'écrit :

$$\vec{G}_\epsilon \cdot \vec{u}_x = \frac{D}{D + (1 - D) S_x} \vec{E} \cdot \vec{u}_x = \frac{\vec{E} \cdot \vec{u}_x}{K_x} \quad (\text{II.37})$$

où le facteur géométrique S_x est donné par les formules (II.34) ou (II.35) suivant la nature de l'ellipsoïde de révolution.

Afin de simplifier les formules finales, il est intéressant de rattacher le champ de cavité $\vec{G}_\epsilon$ dans un ellipsoïde à celui enregistré pour le modèle sphérique $\vec{G}$. Dans le cas de la projection sur la direction du dipôle intrinsèque, on obtient par exemple, compte tenu des relations (II.17) et (II.37) :

$$\vec{G}_\epsilon \cdot \vec{u}_x = \frac{2D + 1}{3 [D + (1 - D) S_x]} \vec{G} \cdot \vec{u}_x = f_G \vec{G} \cdot \vec{u}_x \quad (\text{II.38})$$

Le coefficient de correction f_G vaut donc :

$$f_G = \frac{2D + 1}{3 [D + (1 - D) S_x]} \quad (\text{II.39})$$

L'abaque de la figure 21 permet la détermination rapide du facteur correctif f_G connaissant la constante diélectrique du milieu et l'excentricité de l'ellipse génératrice. On constate qu'il est inférieur à l'unité pour un ellipsoïde allongé et supérieur à l'unité pour un ellipsoïde aplati (figure 22). Un tel résultat est conforme à ce qui pouvait être prévu par analogie avec les champs enregistrés dans une cavité rectangulaire.

En ce qui concerne les projections du champ de cavité sur un axe perpendiculaire à Ox, les équations mathématiques conduisent à une influence inverse de la forme moléculaire. La géométrie du modèle exerce donc un effet opposé sur les composantes du champ de cavité dirigées parallèlement et perpendiculairement à l'axe de révolution de l'ellipsoïde ; par suite, l'intensité globale du champ de cavité sera, par compensation, fort peu différente de celle calculée pour une cavité sphérique. Par simple application numérique, on montre, en effet, que le champ de cavité s'exerçant au sein d'un ellipsoïde sans orientation privilégiée par rapport au champ polarisant est sensiblement identique (pour des excentricités inférieures à 0,85) à celui déterminé dans le modèle sphérique.

(3) le champ de réaction.

Le problème électrostatique que pose le calcul du champ de réaction dans un modèle non sphérique a été résolu pour la première fois par SCHOLTE (68 et 73) qui schématise la molécule par un ellipsoïde uniformément polarisé. Ce traitement a été étendu ultérieurement au cas d'une molécule ayant la forme d'un ellipsoïde de révolution dont le moment dipolaire, placé en son centre, est dirigé suivant l'axe de symétrie (70, 72). Ainsi que nous l'avons souligné dans la section 2.21, l'entourage moléculaire, dans le calcul du champ de réaction, semble devoir être caractérisé par le carré de son indice de réfraction infra-rouge. Le champ de réaction de polarisabilité admet alors, pour le modèle ellipsoïdal envisagé, une valeur moyenne égale à :

$$\vec{R}_{\alpha, \epsilon} = \frac{3}{l_x l_y^2} \cdot \frac{S_x (1 - S_x) (n^2 - 1)}{n^2 + (1 - n^2) S_x} \cdot \vec{\mu} \quad (\text{II.40})$$

où S_x est le facteur géométrique correspondant à l'axe de symétrie de l'ellipsoïde qui porte le dipôle moléculaire $\vec{\mu}$. Comme dans le cas du champ de cavité, nous pouvons rattacher par l'intermédiaire d'un facteur de correction f_R les valeurs du champ de réaction de polarisabilité dans un modèle ellipsoïdal (formule II.40) et dans un modèle sphérique (formule II.22) :

$$\vec{R}_{\alpha, \epsilon} = f_R \vec{R}_{\alpha} \quad (\text{II.41})$$

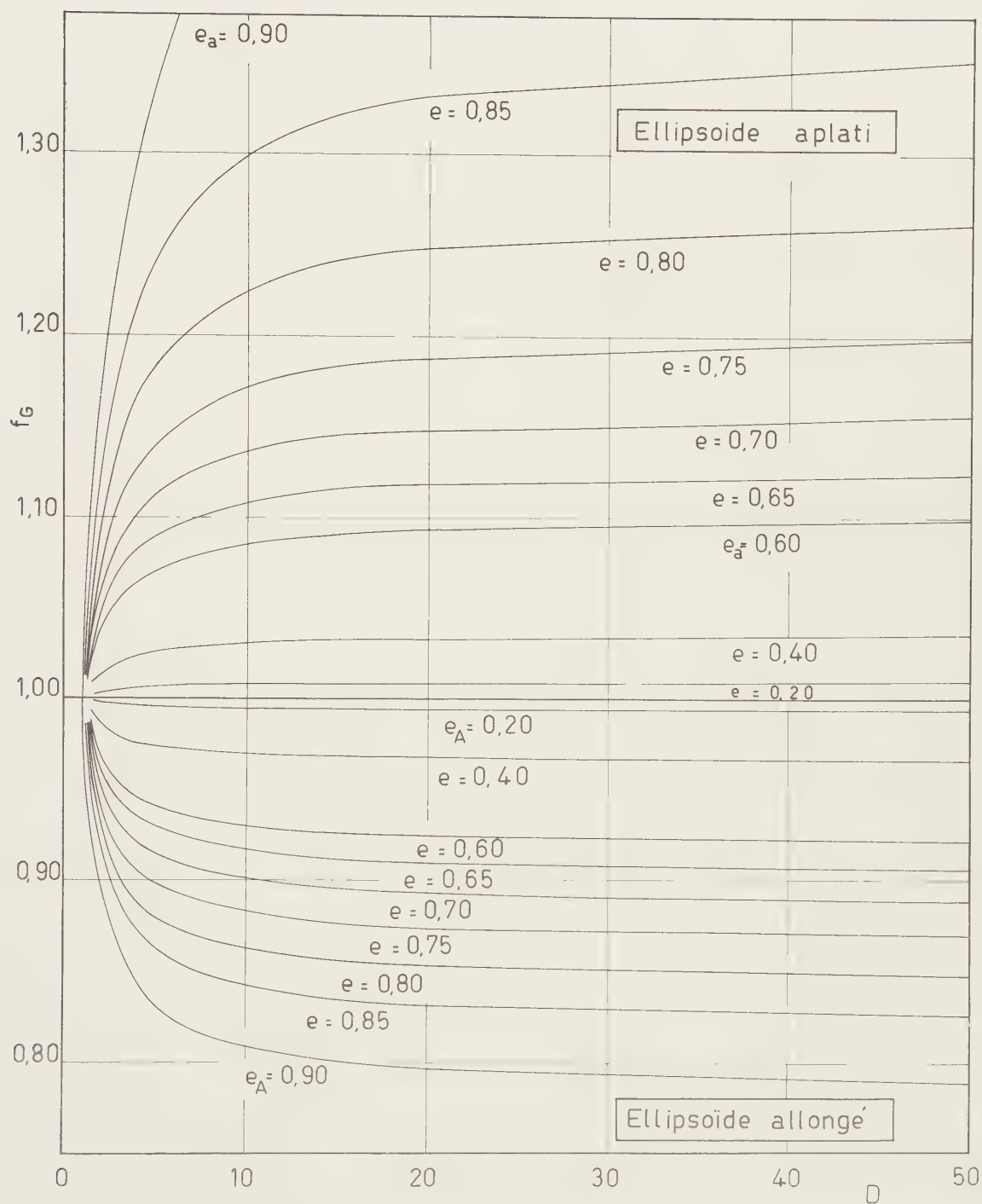


Fig. 21

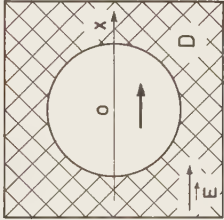
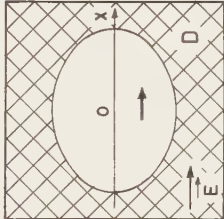
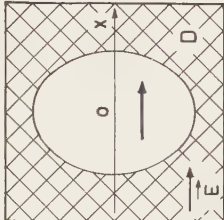
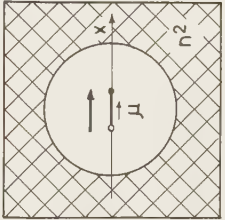
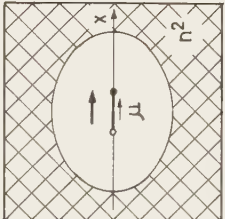
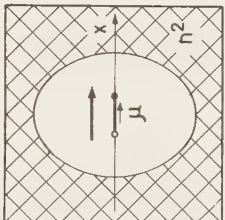
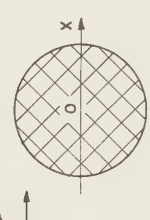
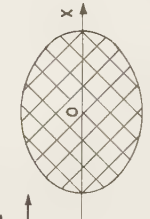
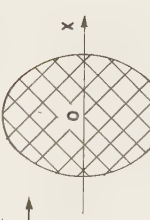
	<u>SPHERE</u> $e = 0$	<u>ELLIPSOÏDE ALLONGE</u> e_A	<u>ELLIPSOÏDE APLATI</u> e_a
<u>CHAMP</u> <u>DE</u> <u>CAVITE</u>	 $\vec{G}$	 $\vec{G}_E \cdot \vec{u}_x < \vec{G} \cdot \vec{u}_x$	 $\vec{G}_E \cdot \vec{u}_x > \vec{G} \cdot \vec{u}_x$
<u>CHAMP</u> <u>DE</u> <u>REACTION</u>	 $\vec{R}_\alpha$	 $\vec{R}_{\alpha, E} < \vec{R}_\alpha$	 $\vec{R}_{\alpha, E} > \vec{R}_\alpha$
<u>POLARISABILITE</u>	 α	 $\alpha_x > \alpha$	 $\alpha_x < \alpha$

Fig. 22

Compte tenu du fait que les volumes d'encombrement ellipsoïdaux et sphériques sont égaux, le coefficient f_R vaut :

$$f_R = \frac{3}{2} \cdot \frac{S_x (1 - S_x) (2n^2 + 1)}{n^2 + (1 - n^2)S_x} \quad (\text{II.42})$$

L'abaque de la figure 23 donne la valeur du coefficient f_R en fonction du carré de l'indice de réfraction n^2 du milieu et de l'excentricité e caractérisant l'ellipsoïde de révolution. Il est inférieur à l'unité pour les ellipsoïdes allongés et supérieur pour les ellipsoïdes aplatis (figure 22).

Les composantes du champ interne étant connues, il est désormais possible d'atteindre l'expression du dipôle moléculaire global $\vec{\mu}$.

c) Le calcul du moment dipolaire global $\vec{\mu}$ dans le modèle ellipsoïdal.

Le calcul du moment dipolaire global $\vec{\mu}$ fait intervenir la polarisabilité moléculaire sur la valeur de laquelle nous donnerons tout d'abord quelques précisions dans le cas d'une molécule ellipsoïdale.

α) la polarisabilité d'une molécule ellipsoïdale.

En assimilant la molécule à un milieu uniformément polarisable, il apparaît clairement que la capacité de réponse de l'ellipsoïde moléculaire aux sollicitations d'un champ extérieur dépend de la direction de ce dernier. Ce fait est en relation directe avec l'effet électro-optique KERR qui reflète l'anisotropie optique d'une phase homogène liquide ou gazeuse soumise à un champ électrique uniforme d'intensité élevée (76). L'interprétation du phénomène (79, 80) permet de déterminer la polarisabilité de la molécule suivant trois axes de référence (81, 82).

Dans le cas présent, on peut montrer (68, 72) que la polarisabilité α suivant l'un des axes i de l'ellipsoïde moléculaire est donnée par l'expression :

$$\alpha_i = \frac{(n^2 - 1)}{3 [1 + (n^2 - 1)S_i]} l_x l_y^2 \quad (\text{II.43})$$

En particulier, la polarisabilité α_x suivant l'axe de révolution de l'ellipsoïde s'écrit :

$$\alpha_x = \frac{(n^2 - 1)}{3 [1 + (n^2 - 1)S_x]} l_x l_y^2 \quad (\text{II.44})$$

où n^2 est l'indice de réfraction infrarouge de la substance et S_x le facteur géométrique caractérisant l'axe de révolution. Dans le cas d'une molécule sphérique de même volume, la polarisabilité moyenne suivant une direction quelconque vaut :

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} a^3 \quad (\text{II.45})$$

Par comparaison entre les équations (II.44) et (II.45) on obtient :

$$\alpha_x = f_\alpha \alpha \quad (\text{II.46})$$

où f_α a pour valeur :

$$f_\alpha = \frac{n^2 + 2}{3 \cdot [1 + (n^2 - 1)S_x]} \quad (\text{II.47})$$

L'abaque de la figure 24 donne la valeur du coefficient f_α en fonction de n^2 et de l'excentricité e de l'ellipse génératrice. La polarisabilité α_x suivant l'axe de révolution est supérieure à α pour un ellipsoïde allongé et inférieure pour un ellipsoïde aplati (fig. 22). C'est un effet inverse que l'on prévoit sur la base de l'équation II.43 pour la polarisabilité dans une direction perpendiculaire à l'axe de révolution. C'est pourquoi la polarisabilité moyenne de l'ellipsoïde définie par la relation (83) :

$$\overline{\alpha}_E = \frac{\alpha_x + 2\alpha_y}{3} \quad (\text{II.48})$$

est néanmoins égale (pour des excentricités inférieures à 0,85) à la polarisabilité α de la sphère de même volume. Ces données, jointes aux valeurs des champs électrostatiques, permettent le calcul des moments dipolaires induits en phase liquide.

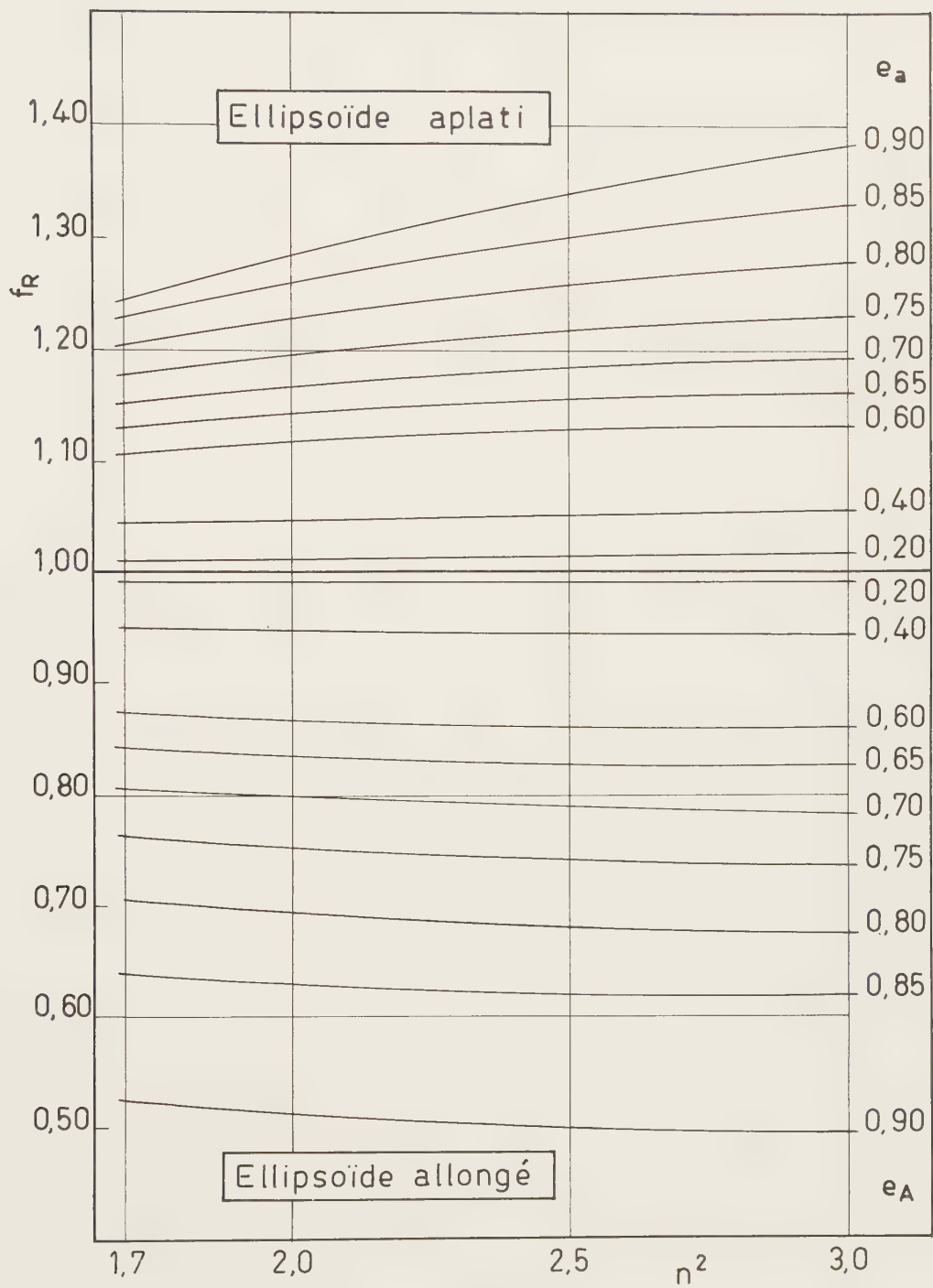


Fig. 23

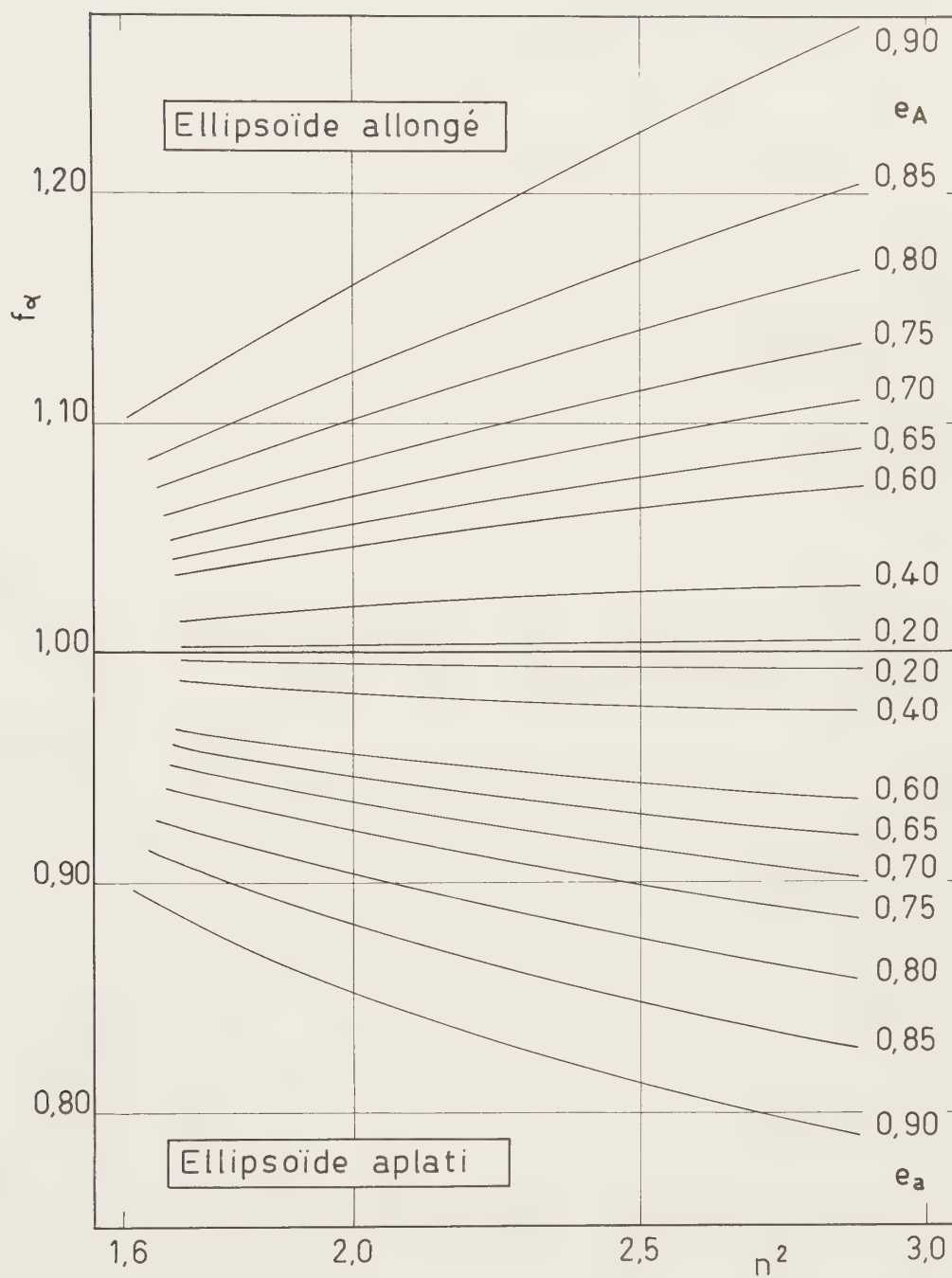


Fig. 24

β) Les moments dipolaires induits par le champ interne.

En l'absence de champ polarisant $\vec{E}$, le moment dipolaire global $\vec{\mu}$ au sein d'un liquide est égal à la somme du moment dipolaire intrinsèque généralisé $\vec{\mu}'_0$ et du moment induit par le seul champ de réaction $\vec{\mu}_{dR}$. Celui-ci s'exerce suivant l'axe de révolution de l'ellipsoïde qui porte par hypothèse le moment dipolaire de la molécule ; la polarisabilité moléculaire dans cette direction est α_x dont la valeur est donnée par l'expression (II.44). Il vient dès lors :

$$\vec{\mu}_{(E=0)} = \vec{\mu}'_0 + \vec{\mu}_{dR} = \vec{\mu}'_0 + \alpha_x \vec{R}_{\alpha, \epsilon} \quad (\text{II.49})$$

soit, compte tenu des équations (II.41) et (II.46) :

$$\vec{\mu}_{(E=0)} = \vec{\mu}'_0 + f_\alpha \alpha \cdot f_R \cdot \vec{R}_\alpha \quad (\text{II.50})$$

ou encore en explicitant α et $\vec{R}_\alpha$:

$$\vec{\mu}_{(E=0)} = \vec{\mu}'_0 + \frac{2(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 2)(2n^2 + 1)} f_\alpha \cdot f_R \vec{\mu}_{(E=0)} \quad (\text{II.51})$$

et finalement après réarrangements :

$$\vec{\mu}_{(E=0)} = \frac{\vec{\mu}'_0}{\left[1 - \frac{2(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 2)(2n^2 + 1)} f_\alpha \cdot f_R \right]} \quad (\text{II.52})$$

En présence d'un champ polarisant $\vec{E}$ il s'ajoute un moment induit par celui-ci $\vec{\mu}_{dE}$:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{(E=0)} + \vec{\mu}_{dE} \quad (\text{II.53})$$

Les champs polarisants utilisés dans les mesures diélectriques n'entravent que de manière faible les mouvements aléatoires de la molécule. En première approximation, on peut donc admettre que le moment induit par le champ extérieur n'a pas de direction privilégiée par rapport à celui-ci. La notion de forme moléculaire s'estompe alors dans les calculs électrostatiques au profit du volume d'encombrement moyen sensiblement sphérique. Dans ces conditions, la molécule peut être caractérisée

par sa polarisabilité moyenne α et le champ de cavité prend la valeur $\vec{G}$ correspondant à la géométrie sphérique. De même, l'accroissement du moment induit sous l'effet de son propre champ de réaction peut être obtenu par application du modèle développé dans la section 2.21. Le moment de distorsion dû au champ polarisant s'écrit alors :

$$\vec{\mu}_{dE} = \alpha \cdot \vec{G} + \alpha \cdot \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1} \cdot \frac{\vec{\mu}_{dE}}{a^3} \quad (\text{II. 54})$$

En explicitant α , on obtient après réarrangements :

$$\vec{\mu}_{dE} = \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{3n^2} \cdot \frac{D}{2D + 1} a^3 \vec{E} \quad (\text{II. 55})$$

Les équations (II. 52), (II. 53) et (II. 54) fournissent la valeur du moment dipolaire de la molécule au sein d'un diélectrique polarisé :

$$\vec{\mu} = \frac{\vec{\mu}'_0}{\left[1 - \frac{2(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 2)(2n^2 + 1)} f_\alpha f_R \right]} + \frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{3n^2} \frac{D}{2D + 1} a^3 \vec{E} \quad (\text{II. 56})$$

On remarque que le second terme du deuxième membre de l'équation (II. 56) est identique à celui de la formule (II. 26) puisque son obtention est basée sur l'utilisation du modèle sphérique. Pour représenter les propriétés diélectriques du liquide, il reste à calculer la projection statistique du moment dipolaire $\vec{\mu}$ sur la direction du champ polarisant.

d) L'expression de la constante diélectrique d'un liquide dans le modèle ellipsoïdal.

En vertu de l'équation fondamentale des diélectriques (équation I. 1), la constante diélectrique du liquide est fonction de la projection moyenne du moment dipolaire global $\vec{\mu}$ sur la direction du champ polarisant. Compte tenu de l'équation (II. 56) elle s'écrit :

$$\bar{\mu} = \mu_{(E=0)} \overline{\cos \theta} + \mu_{dE} \quad (\text{II. 57})$$

où $\overline{\cos \theta}$ représente la valeur moyenne du cosinus de l'angle θ que fait le moment $\overline{\mu}_{(E=0)}$ avec la direction du champ extérieur. Son expression est fournie par le traitement statistique de DEBYE-KIRKWOOD (28, 30) dans lequel intervient l'énergie potentielle du dipôle au sein du diélectrique

$$W = - g \overline{\mu}_{(E=0)} \cdot \overrightarrow{G_E} = - g \mu_{(E=0)} \cdot \overrightarrow{G_E} \cdot \overrightarrow{u_x} \quad (\text{II. 58})$$

où $\overrightarrow{u_x}$ est le vecteur unitaire de l'axe x portant le dipôle intrinsèque de la molécule et g le facteur de KIRKWOOD relié à l'organisation du milieu. Or, d'après les équations (II.37) et (II.39) :

$$\overrightarrow{G_E} \cdot \overrightarrow{u_x} = \frac{\overrightarrow{E} \cdot \overrightarrow{u_x}}{K_x} = \frac{E \cos \theta}{K_x} = \frac{3 D}{2 D + 1} \cdot f_G \cdot E \cos \theta \quad (\text{II. 59})$$

Dans ces conditions, le cosinus moyen de l'angle θ vaut :

$$\overline{\cos \theta} = \frac{3 D}{2 D + 1} \cdot f_G \cdot \frac{g \mu_{(E=0)}}{3 k T} \cdot E \quad (\text{II. 60})$$

A l'aide des équations (II.56), (II.57) et (II.59), on obtient pour la projection dipolaire l'expression suivante :

$$\overline{\mu} = \frac{g \mu_o'^2}{\left[1 - \frac{2 (n^2 - 1)^2 f_{\alpha} f_R}{(n^2 + 2) (2 n^2 + 1)} \right]^2} \cdot \frac{3 D}{2 D + 1} \cdot \frac{f_G E}{3 k T} + \frac{(n^2 - 1) (n^2 + 2)}{3 n^2} \cdot \frac{D}{2 D + 1} a^3 E \quad (\text{II. 61})$$

Compte tenu de l'équation fondamentale des diélectriques, la formule finale liant la constante diélectrique du milieu à ses propriétés électriques moléculaires s'écrit, après réarrangements :

$$\begin{aligned} (\mu_{a \alpha, E}^2) = g \mu_o'^2 = \frac{3 k T}{4 \pi N} \cdot \mathcal{U} \cdot \frac{1}{f_G} \cdot \left[1 - \frac{2 (n^2 - 1)^2}{(2 n^2 + 1) (n^2 + 2)} f_R f_{\alpha} \right]^2 \\ \cdot \left[\frac{(D - 1) (2 D + 1)}{3 D} - \frac{(n^2 - 1) (2 n^2 + 1)}{3 n^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{II. 62})$$

où $(\mu_a)_{\alpha,\epsilon}$ désigne la valeur du moment dipolaire apparent fournie par la formule (II.62). Le coefficient de non idéalité diélectrique qui en découle, $\rho_{\alpha,\epsilon}$, demeure défini par le rapport des moments dipolaires apparent et intrinsèque. La schématisation des champs électrostatiques représentés dans la figure 22 permet de conclure que les moments dipolaires apparents obtenus dans un modèle ellipsoïdal seront supérieurs à ceux calculés dans un modèle sphérique pour un ellipsoïde allongé et inférieurs dans le cas d'un ellipsoïde aplati :

$$\begin{array}{ll} \text{ellipsoïde allongé (e}_A\text{)} & (\mu_a^2)_{\alpha,\epsilon} > (\mu_a^2)_{\alpha} & \rho_{\alpha,\epsilon} > \rho_{\alpha} \\ \text{ellipsoïde aplati (e}_a\text{)} & (\mu_a^2)_{\alpha,\epsilon} < (\mu_a^2)_{\alpha} & \rho_{\alpha,\epsilon} < \rho_{\alpha} \end{array}$$

L'application numérique de la formule (II.62) nécessite la connaissance de l'ellipsoïde de révolution susceptible d'évaluer au mieux la disposition géométrique et électrique de la molécule. Nous avons effectué cette détermination à l'aide des modèles moléculaires de STUART et BRIEGLER (84) qui reconstituent dans leurs proportions exactes l'encombrement des édifices organiques. Dans le cas de molécules rigides assez simples ne portant qu'une ou deux fonctions polaires, la direction du dipôle moléculaire et le volume d'encombrement de l'édifice sont bien définis. On détermine donc sans difficulté les dimensions et l'excentricité de l'ellipsoïde de révolution enveloppe admettant la direction du dipôle intrinsèque comme axe de symétrie. Les valeurs des excentricités caractérisant un certain nombre de composés organiques sont présentées dans le tableau II, sixième colonne. Elles sont en bon accord avec celles déterminées par d'autres auteurs de manières diverses (58, 66, 72). Le problème est plus complexe dans le cas de molécules polyfonctionnelles, où la direction du dipôle global doit être obtenue par composition vectorielle d'un certain nombre de dipôles partiels, ou encore dans celui de molécules, telles que le 1-2 dichloréthane ou l'anhydride acétique, présentant un ou plusieurs degrés de liberté. Nous adopterons alors soit une excentricité nulle, afin de ne pas introduire dans le calcul un paramètre supplémentaire défini avec trop d'arbitraire, soit une excentricité moyenne calculée pour divers conformères possibles, soit enfin l'excentricité caractérisant un conformère particulier donné par d'autres méthodes comme prépondérant (tableau II).

Compte tenu de la valeur de l'excentricité moléculaire, ainsi que de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction infrarouge du liquide (tableau I), les coefficients de correction f_G , f_R et f_{α} sont déterminés grâce aux abaques des figures 21, 23 et 24. Illustrons la marche du calcul dans le cas du nitrobenzène ($T = 20^\circ \text{C}$) :

$$D = 35,75 \quad n^2 = 2,54 \quad U = 0,102 \text{ (tableau II)}$$

L'ellipsoïde enveloppe de la molécule ayant une excentricité de 0,80 A (tableau II), on obtient :

$$f_G = 0,850 \quad f_R = 0,680 \quad f_a = 1,143$$

Par application de la formule (II.62), on détermine alors le moment intrinsèque apparent :

$$(\mu_a^2)_{a,\epsilon} = 16,03 \cdot 0,102 \cdot \frac{1}{0,850} \cdot \left[1 - \frac{2(1,54)^2 \cdot 1,143 \cdot 0,680}{4,54 \cdot 6,08} \right]^2 \cdot \left[\frac{34,75 \cdot 72,50}{107,25} - \frac{1,54 \cdot 6,08}{7,62} \right]$$

d'où :

$$(\mu_a)_{a,\epsilon} = 5,69 D$$

Les résultats ainsi obtenus pour divers solvants organiques figurent dans le tableau II (colonnes 7 et 8). On constate que la quasi-totalité des solvants considérés se caractérisent par un coefficient de non idéalité diélectrique voisin ou supérieur à l'unité.

De la comparaison des résultats figurant dans le tableau II, il ressort donc que la théorie basée sur les notions de champ de réaction de polarisabilité et de forme moléculaire non sphérique répond, compte tenu des approximations qu'elle renferme, de la manière la plus satisfaisante à notre troisième critère de validité. Les valeurs supérieures à l'unité du coefficient de non idéalité diélectrique qui en sont issues traduisent l'exaltation des propriétés électriques moléculaires en milieu concentré sous l'effet des interactions diverses qui prennent naissance au sein des liquides polaires. Celles-ci seront plus ou moins progressivement détruites par dilution dans un composé apolaire donnant lieu à un mélange binaire qui présente, conformément aux résultats expérimentaux, des écarts négatifs à l'idéalité.

Afin de tester plus avant la représentation théorique proposée, il nous reste à en envisager l'application au calcul des moments dipolaires en solution dont certains aspects font l'objet du second critère de validité avancé précédemment.

3. LE CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES APPARENTS A DILUTION INFINIE DANS UN SOLVANT APOLAIRE.

L'équation régissant la constante diélectrique des mélanges à plusieurs constituants peut être obtenue sans difficulté par une extension, en tout point analogue à celle développée dans le chapitre I, de la théorie concernant un liquide pur. Dans le cas présent, où le modèle adopté tient compte de la géométrie moléculaire, on aboutit ainsi, pour la constante diélectrique des mélanges idéaux, à des conclusions identiques à celles basées sur la théorie du champ de réaction de polarisabilité ou sur la théorie classique d'ONSAGER. Le schéma théorique en visagé satisfait donc également au premier des critères proposés dans la section 1.22 pour en tester la validité.

La relation générale donnant la constante diélectrique d'un mélange fait intervenir, quelle que soit la théorie qui lui sert de support, les moments dipolaires apparents en solution des divers constituants du milieu. Toutefois, on se trouve généralement dans l'impossibilité, à partir des seules mesures diélectriques, d'attribuer sans ambiguïté à chacun d'entre eux sa valeur exacte puisqu'on ne dispose que d'une seule équation. Afin de limiter le nombre des composants, il est donc nécessaire de s'adresser, pour la détermination des moments dipolaires en solution, à des mélanges binaires réalisés en engageant la substance soumise à l'étude dans un solvant approprié. Il convient, de plus, de choisir ce dernier parmi les composés apolaires afin d'éviter une modification concomitante des propriétés diélectriques du solvant par destruction progressive de sa structure propre sous l'effet de la dilution exercée par le soluté. Les conséquences d'un tel phénomène, reportées artificiellement sur le composé étudié, conduiraient à des valeurs de son moment dipolaire sans grande signification physique (85). Il est intéressant de signaler toutefois à ce sujet que l'on a préconisé, dans un travail récent (86), l'utilisation comme solvant d'un mélange binaire dont les constituants et la composition sont fixés de façon à conduire en présence du soluté étudié à un mélange ternaire isodiélectrique.

En outre, afin de serrer au plus près la valeur intrinsèque du moment dipolaire de la molécule, on doit opérer dans le domaine des solutions diluées où, en l'absence d'autoassociations spécifiques du soluté, les interactions dipolaires sont encore négligeables. Telles sont les conditions expérimentales dans lesquelles s'effectuent les nombreux travaux concernant la mesure des moments dipolaires appliquée notamment à l'étude de la structure électronique des édifices chimiques (87).

C'est donc dans le cadre des mélanges binaires entre un dérivé polaire et un solvant apolaire que nous présenterons une méthode, fondée sur la théorie dégagée dans la section précédente, qui permet une estimation rapide et précise des moments dipolaires en solution.

3.1. LES MODALITES DU CALCUL.

On sait que la constante diélectrique d'une solution diluée d'un composé polaire N dans un solvant apolaire S varie linéairement avec sa concentration C_N ou sa fraction en volume Y_N (figure 14). De plus, la pente de la droite expérimentale est directement reliée au moment dipolaire apparent $[\mu_a]_\infty$ à dilution infinie manifesté par le dérivé polaire dans le solvant considéré. En effet, la construction graphique de la figure 15 montre qu'au sein du mélange binaire la loi d'additivité des constantes diélectriques vaudra toujours si on adopte, pour la constante diélectrique apparente du soluté polaire, une valeur fictive D'_N qui dépend bien entendu de sa concentration :

$$D = D_S (1 - Y_N) + D'_N Y_N \quad (\text{II.63})$$

En traduisant par exemple les propriétés diélectriques du composé polaire à l'aide de la théorie d'ONSAGER-KIRKWOOD prise sous sa forme simplifiée (I.11'), nous avons :

$$D'_N = n_N^2 + \frac{b}{\sigma_N} \mu_{aN}^2 \quad (\text{II.64})$$

A l'aide des relations (II.63) et (II.64), nous obtenons :

$$D = D_S (1 - Y_N) + n_N^2 Y_N + \frac{b}{\sigma_N} \mu_{aN}^2 Y_N$$

Etant donné que la constante diélectrique des solvants apolaires est sensiblement égale au carré de l'indice de réfraction des liquides usuels :

$$D_S \cong n_N^2$$

Il vient dès lors :

$$\frac{D - D_S}{Y_N} = \frac{b}{\sigma_N} \mu_{aN}^2 \quad (\text{II.65})$$

En tenant compte du fait que :

$$Y_N = C_N \mathcal{U}_N$$

la relation (II.65) s'écrit finalement :

$$\frac{1}{b} \cdot \frac{D - D_S}{C_N} = \mu_{aN}^2 \quad (\text{II.66})$$

Aux grandes dilutions, l'équation (II.66) tend vers la formule limite :

$$\mathcal{U}_N \cdot \left[\frac{dD}{dY_N} \right]_0 = \left[\frac{dD}{dC_N} \right]_0 = b [\mu_{aN}^2]_{\infty} \quad (\text{II.67})$$

Les relations (II.66) et (II.67) indiquent que le moment dipolaire apparent du soluté est sensiblement proportionnel, tant en milieu dilué qu'en milieu concentré, à la pente de la droite représentant l'augmentation de la constante diélectrique de la solution avec la concentration en substance polaire. La détermination des moments dipolaires repose donc uniquement sur des mesures diélectriques. On peut remarquer à ce propos que les mesures densimétriques, qui les accompagnent le plus souvent dans ce type d'étude, ne sont, d'après la forme des équations précédentes, nullement indispensables. Ce point déjà souligné par GUGGENHEIM (88) contribue à alléger notablement les données expérimentales nécessaires au calcul des moments dipolaires.

La forme exacte de l'équation (II.67) peut être obtenue pour les divers schémas théoriques envisagés dans ce chapitre en dérivant, pour une teneur en soluté polaire tendant vers zéro, la formule donnant la constante diélectrique d'un mélange binaire entre un composé polaire et un solvant apolaire en fonction des caractéristiques électriques de ceux-ci. Les équations de travail ainsi déduites dans le cadre des théories prenant en considération le champ de réaction de polarisabilité (équations C et C') et la forme moléculaire (équations D et D') sont reportées dans le tableau IV. Aux fins de comparaison, nous y avons fait figurer également les formules de calcul tirées, par la même méthode, des théories de DEBYE et d'ONSAGER. Il est remarquable que celles-ci conduisent à des équations (A et B) très proches en milieu dilué, qui deviennent même identiques dans le cas particulier où D_S est voisin de n_N^2 (équations A' et B'), alors que leur application en milieu concentré donne lieu à des résultats totalement divergents. C'est la raison pour laquelle la théorie

d'ONSAGER n'a pas supplanté, dans la détermination des moments dipolaires à dilution infinie, la théorie de DEBYE qui demeure employée sous des variantes diverses (88, 89, 90).

Pour les études qui visent à préciser la structure électronique des molécules à partir de mesures de moments dipolaires en solution diluée, le choix de la formule de travail ne revêt d'ailleurs qu'une importance secondaire. Il est toutefois indispensable que les nombreuses valeurs de la polarité moléculaire utilisées à cette fin, dont la comparaison interne permet d'évaluer les contributions électriques propres aux diverses caractéristiques structurales de l'édifice (87), constituent un ensemble homogène ; elles doivent donc nécessairement être issues d'une même méthode de calcul.

En ce qui concerne les valeurs des moments dipolaires obtenues par la théorie du champ de réaction de polarisabilité, elles sont toujours supérieures à celles fournies par la théorie d'ONSAGER classique. Ce fait ressort clairement de la comparaison des formules simplifiées B' et C' puisque :

$$[\mu_a^2]_{\infty}^{\alpha} = \frac{3 (2 D_S^2 + 1)}{(2 D_S + 1)^2} [\mu_a^2]_{\infty}$$

équation qui devient pour une constante diélectrique du solvant apolaire de l'ordre de 2 :

$$[\mu_a^2]_{\infty}^{\alpha} = 1,08 [\mu_a^2]_{\infty}$$

Quant aux moments dipolaires calculés en tenant compte également de la géométrie moléculaire, ils sont supérieurs ou inférieurs à ceux définis par la théorie du champ de réaction de polarisabilité suivant que l'ellipsoïde schématisant la géométrie de la molécule est allongé ou aplati. Afin de tester la validité de la théorie électrostatique des diélectriques dégagée dans ce chapitre, nous l'avons appliquée au calcul des moments dipolaires de divers solvants organiques, engagés dans des liquides apolaires tels que le benzène, le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone. Les coefficients f_R et f_G dans ces milieux, sont obtenus, connaissant l'excentricité e caractéristique du soluté, grâce aux abaques des figures 25 et 26, f_{α} étant toujours fourni par l'abaque de la figure 24. Nous illustrerons la méthode de calcul par la détermination du moment

dipolaire du nitrobenzène en solution dans le cyclohexane à 20° C. La constante diélectrique D_S de celui-ci valant 2,02, la formule (D) du tableau IV s'écrit sous forme numérique :

$$\begin{aligned} [\mu_a]_{\infty}^{2\alpha, \epsilon} = 16,03 \cdot U_N \cdot \frac{1}{f_G} \cdot \left[1 - \frac{0,405 (n_N^2 - 1)}{(n_N^2 + 2)} f_R f_{\alpha} \right]^2 \cdot \left[0,748 \left[\frac{dD}{dY_N} \right]_0 \right. \\ \left. - 0,057 \left[\frac{dn^2}{dY_N} \right]_0 - \frac{4,20 (n_N^2 - 2,02)}{4,05 + n_N^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.68})$$

L'ellipsoïde enveloppe de la molécule de nitrobenzène ayant une excentricité e égale à 0,80 Å, les coefficients f_R , f_G et f_{α} valent :

$$f_R = 0,695 \quad f_G = 0,930 \quad f_{\alpha} = 1,143$$

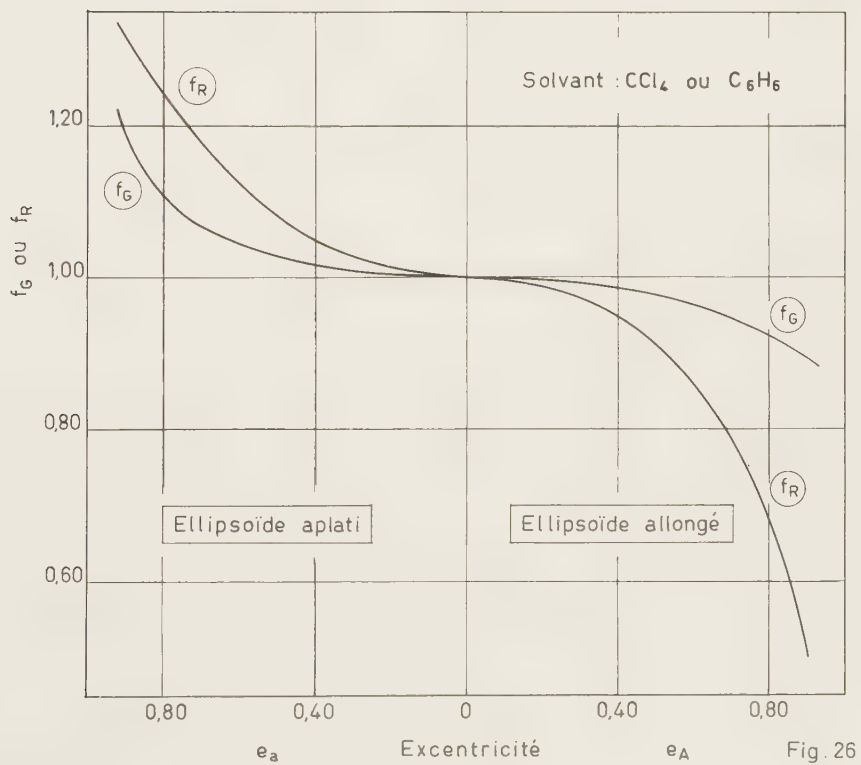
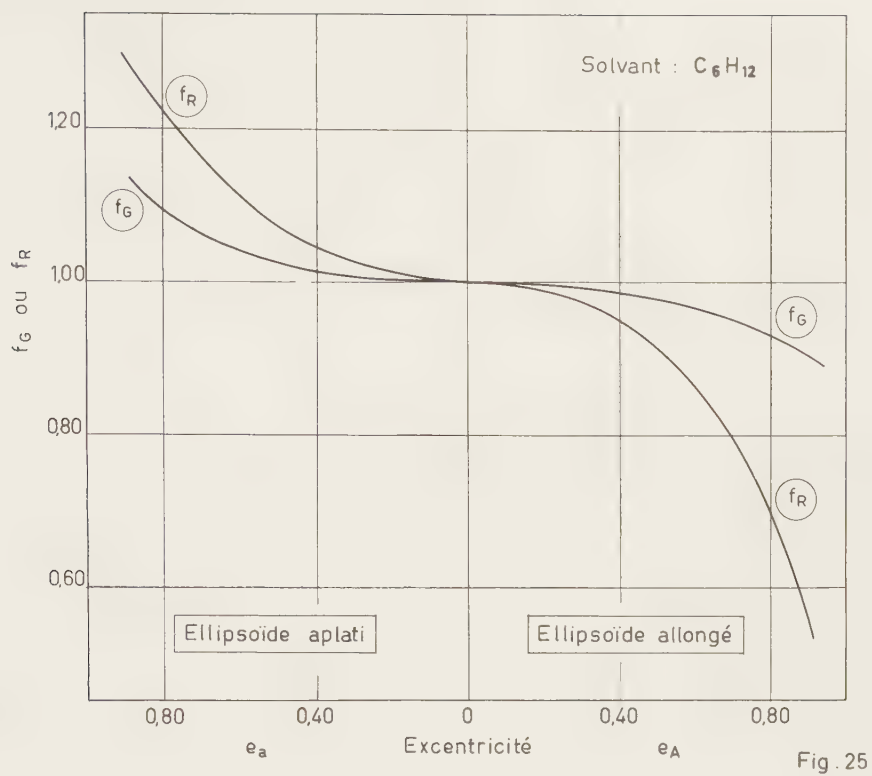
Les données caractéristiques du nitrobenzène, nécessaires au calcul, à savoir le volume molaire et l'indice de réfraction du liquide, figurent dans le tableau I :

$$U_N = 0,102 \text{ l.} \quad \text{et} \quad n_N^2 = 2,54$$

La droite expérimentale 3 de la figure 14 fournit une pente de :

$$\left[\frac{dD}{dY_N} \right]_0 = 19,2$$

Quant au terme où intervient la pente reflétant l'évolution de l'indice de réfraction de la solution n^2 , il s'avère totalement négligeable dans la détermination des moments dipolaires supérieurs à 0,5 D. En cas de nécessité, il peut d'ailleurs être estimé, sans nuire à la précision du calcul, en postulant une variation linéaire de l'indice de réfraction ; la formule (II.68) s'écrit alors compte tenu de ces données :



$$[\mu_a]_{\infty}^{d,\epsilon} = 16,03.0,102 \cdot \frac{1}{0,930} \left[1 - \frac{0,405.1,54}{4,54} \cdot 0,695.1,143 \right]^2 \cdot \left[0,748.19,2 - \frac{0,52.4,20}{6,59} \right]$$

Le moment dipolaire du nitrobenzène dans le cyclohexane a donc pour valeur :

$$[\mu_a]_{\infty}^{d,\epsilon} = 4,41 \text{ D}$$

Le tableau V résume l'ensemble des résultats obtenus par application des formules (C) et (D) à un certain nombre de molécules constitutives des solvants organiques les plus fréquemment utilisés dans l'étude des influences cinétiques du milieu sur la réaction chimique. C'est ainsi que les valeurs des moments dipolaires apparents déterminés dans le tétrachlorure de carbone se sont révélées précieuses dans l'interprétation de l'effet physique du milieu sur la réaction de quaternation des amines (15).

Mais ces données sont également susceptibles d'apporter des informations complémentaires sur le degré de validité de la théorie électrostatique qui a servi à les obtenir. C'est pourquoi nous en discuterons plus avant la signification profonde.

3.2. LA SIGNIFICATION DE L'ECHELLE DE POLARITE EN MILIEU DILUE.

Il ressort des résultats présentés dans la figure 14 que l'élévation de la constante diélectrique avec la concentration en soluté est différente d'un solvant à l'autre ; par suite, les moments dipolaires apparents calculés demeurent fonction de la nature du solvant apolaire au sein duquel est engagée la substance étudiée. A fortiori, on peut également attendre une divergence notable entre les moments dipolaires déterminés en solution diluée et en phase gazeuse. Ces effets, reconnus depuis longtemps (91), ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux (92, 93).

Dans le cas présent, où les composés polaires et les solvants apolaires envisagés ne peuvent donner lieu, dans leur grande majorité, à des interactions spécifiques importantes, l'effet du milieu demeure mineur

en phase condensée et n'affecte la valeur du dipôle que de quelques pour cents. C'est dans les liquides apolaires de faible polarisabilité, comme le cyclohexane, que le moment dipolaire se révèle le plus petit (tableau V).

En vertu de la relation (I.9) appliquée aux solutions peu concentrées, le moment dipolaire apparent s'écrit :

$$[\mu_a]_{\infty} = \sqrt{g_{\infty}} [\mu_o']_{\infty} \quad (\text{II.69})$$

Il est donc fonction du coefficient de KIRKWOOD et du moment intrinsèque généralisé à dilution infinie. En l'absence d'une autoassociation poussée du soluté, ces facteurs reflètent essentiellement l'influence de la solvation plus ou moins intense subie par celui-ci.

Dans le cas idéal où les interactions spécifiques entre le soluté, géométriquement rigide, et le milieu sont négligeables ($\delta\vec{\mu}_D = \delta\vec{\mu}_A = 0$),

le moment intrinsèque généralisé à dilution infinie se confond d'après l'équation (I.7) avec le moment intrinsèque vrai $\vec{\mu}_o$. Le moment

apparent $[\mu_a]_{\infty}$ demeure toutefois fonction du coefficient de KIRKWOOD g_{∞} qui n'est pas nécessairement, dans ces conditions, égal à l'unité :

$$[\mu_a] = \sqrt{g_{\infty}} \mu_o \quad (\text{II.70})$$

En effet, les interactions purement électrostatiques sont parfois susceptibles de créer, au sein du milieu, des couplages dipolaires entre le soluté et les molécules de solvant qui l'entourent. Ainsi que l'a montré l'étude du champ de réaction $\vec{R}$ (figure 19), un dipôle engendre dans son voisinage des moments induits dont la valeur est notamment fonction de la polarisabilité du milieu. Alors que, dans le cas d'une molécule sphérique à dipôle central, la somme vectorielle de tous les dipôles induits dans le milieu est nulle (figure 27 a), il n'en est plus de même pour une molécule ellipsoïdale par exemple ; la résultante des moments induits est alors dirigée en sens contraire du dipôle inducteur pour un ellipsoïde allongé et dans le même sens pour un ellipsoïde aplati (figures 27 b et c). La polarisation induite contribue par suite à affaiblir ou à renforcer la polarité propre à la molécule centrale. En vertu de l'équation (II.70), c'est par l'intervention plus ou moins prononcée de ce phénomène que de nombreux auteurs ont voulu interpréter la différence souvent observée entre les valeurs des moments dipolaires enregistrées en solution et en phase gazeuse (94, 95).

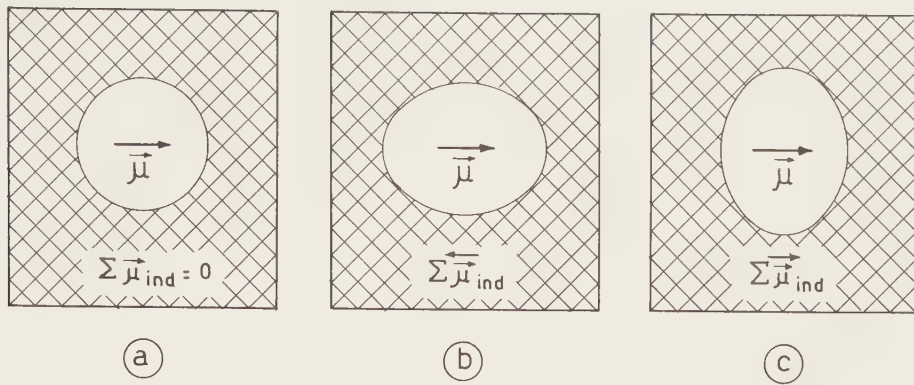


Fig. 27

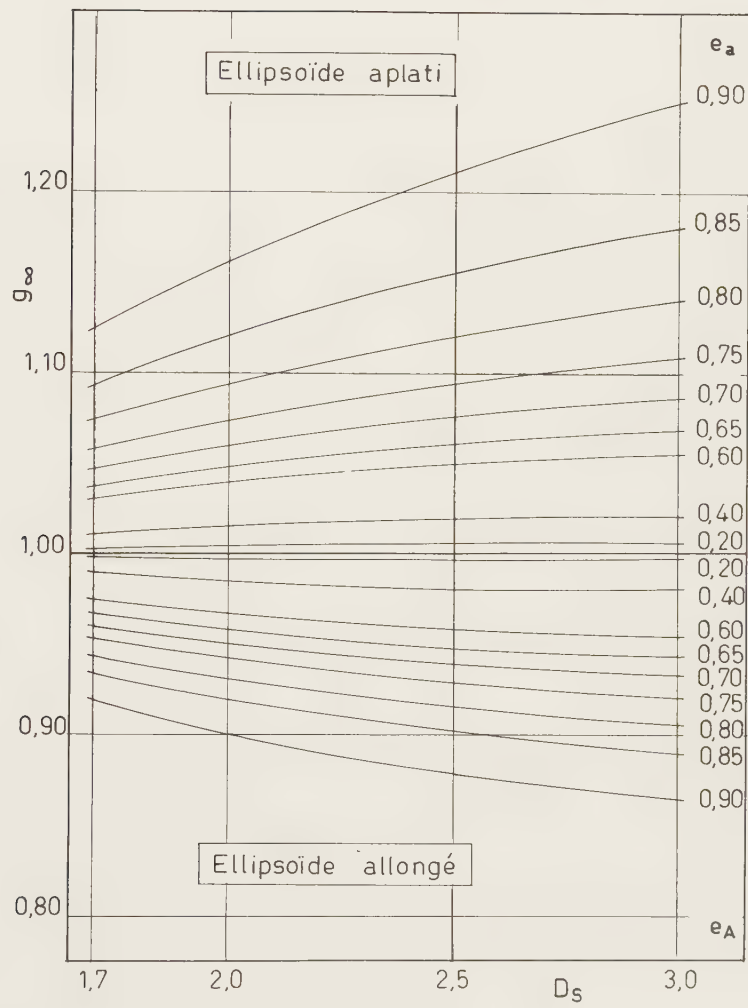


Fig. 28

Dans le cas où les interactions spécifiques entre le soluté et le milieu sont négligeables, le couplage entre un dipôle permanent et les dipôles qu'il induit dans son voisinage constitue d'ailleurs le seul facteur d'orientation susceptible d'intervenir dans l'estimation du coefficient de KIRKWOOD. A dilution infinie, celui-ci vaut dans ces conditions :

$$g_{\infty} = 1 + \frac{\sum \bar{\mu}_{\text{ind}}}{\bar{\mu}} \quad (\text{II. 71})$$

Il ne diffère de l'unité que dans le cas d'une molécule non sphérique et son expression peut alors être obtenue par un calcul électrostatique fondé sur la résolution de l'équation de POISSON dans un schéma ellipsoïdal (71, 96):

$$g_{\infty} = \frac{2D_S + 1}{3} \cdot \frac{1}{D_S + S_x (1 - D_S)} \quad (\text{II. 72})$$

où D_S est la constante diélectrique du solvant apolaire et S_x le facteur géométrique caractéristique de l'ellipsoïde. La figure 28 permet la détermination du coefficient de KIRKWOOD g_{∞} en fonction des propriétés diélectriques du solvant apolaire et de l'excentricité de l'ellipsoïde. Le moment dipolaire intrinsèque, déterminé dans un solvant inerte tel que le cyclohexane $[\mu_o] \text{ C}_6\text{H}_{12}$, calculé d'après la relation (II.70), est donné dans la quatrième colonne du tableau V ; le rapport r des moments dipolaires intrinsèques mesurés dans le cyclohexane et en phase gazeuse est porté dans la cinquième colonne. On constate que ces rapports sont généralement voisins ou légèrement supérieurs à l'unité ; la valeur moyenne qui se dégage du tableau V est de 1,02. Les exceptions marquantes concernent des composés tels que l'acétonitrile et le nitrométhane dont les solutions diluées dans le cyclohexane ne répondent pas, en raison de leur forte tendance à la démixion, à la condition requise d'indépendance des dipôles permanents.

La représentation théorique adoptée conduit donc à une échelle de polarité en milieu inerte très comparable à celle déterminée en phase gazeuse et satisfait par suite au second critère de validité proposé. De plus, un tel résultat autorise l'adoption des moments dipolaires enregistrés dans les solutions diluées d'hydrocarbures saturés pour traduire, en l'absence de données en phase gazeuse, la polarisation moléculaire

intrinsèque. Quant à l'incrément de polarité observé dans d'autres solvants (tableau V), tels que les hydrocarbures aromatiques, il doit être attribué à l'influence d'interactions plus poussées avec le soluté qui sont liées à la structure chimique du milieu. Cette différence d'affinité entre composés polaires et hydrocarbures aromatiques ou saturés apparaît d'ailleurs dans les propriétés thermodynamiques de leurs solutions et constitue le fondement de nombreux procédés de séparation utilisés dans l'industrie chimique. Occasionnellement, l'exaltation de polarité observée peut être plus marquée encore indiquant l'intervention d'une solvatation spécifique intense du soluté ; c'est le cas notamment pour l'iode en solution dans les solvants aromatiques (figure 29). La molécule étant apolaire, l'iode ne devrait présenter qu'une constante diélectrique faible due à sa seule polarisabilité. C'est effectivement ce que l'on observe en solution diluée dans le cyclohexane (courbe 1). Par contre, dans les hydrocarbures aromatiques, la polarité de l'iode apparaît bien plus élevée et croît du benzène au mésitylène avec la basicité du milieu. Cet effet est en relation étroite avec l'association qui s'établit entre les halogènes et les solvants aromatiques (97) ; il montre que l'iode acquiert dans ces solutions un moment dipolaire (98).

En conclusion à ce chapitre, il ressort que la représentation théorique proposée satisfait aux trois critères de validité dégagés dans la section I sur la base de l'ensemble des résultats expérimentaux disponibles. Elle paraît donc traduire de manière correcte les interactions électrostatiques en phase liquide et, par voie de conséquence, doit fournir des valeurs significatives et précises de la polarité moléculaire. De plus, la méthode de calcul des moments dipolaires préconisée s'avère, sur le plan pratique, d'une utilisation commode et rapide. Elle est, de ce fait, facilement accessible à des laboratoires qui, sans être spécialisés dans ce domaine, sont amenés, dans le cadre de leurs recherches, à effectuer et à exploiter des mesures diélectriques courantes. D'autres exemples d'applications en seront donnés dans le chapitre suivant consacré à l'étude des interactions spécifiques en phase liquide.

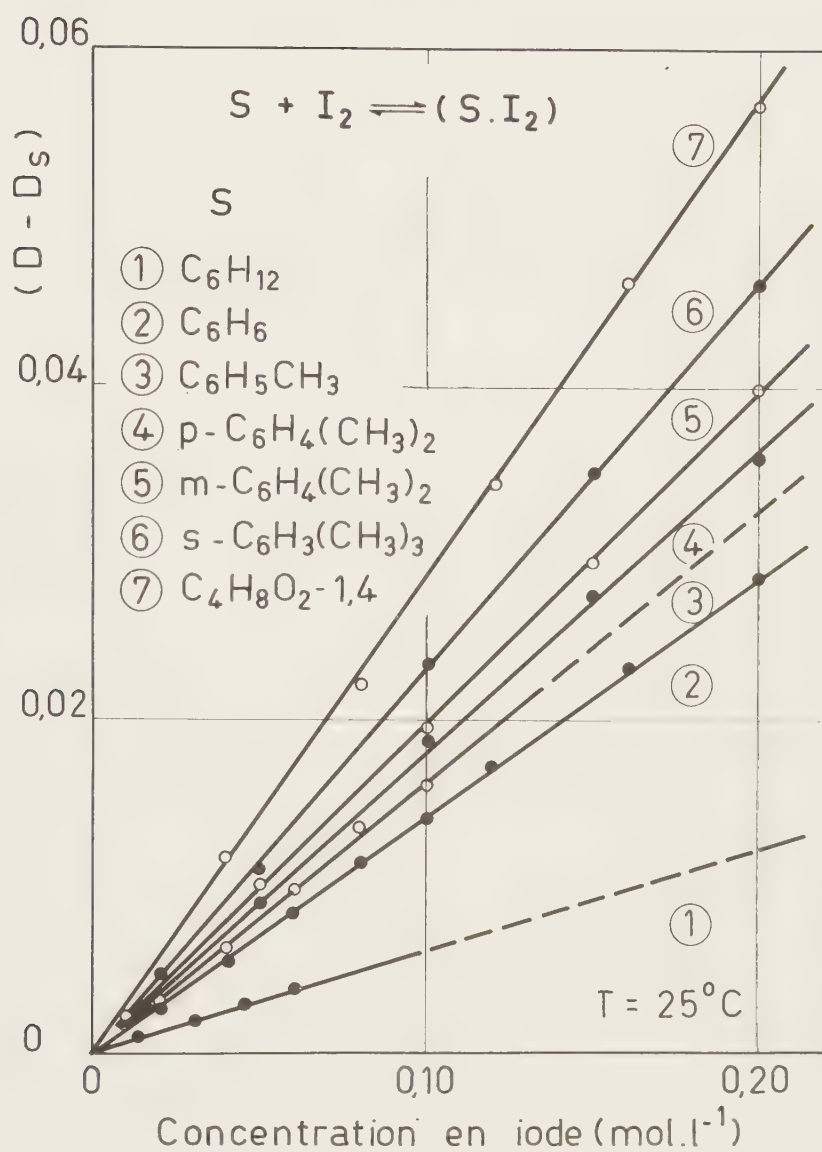


Fig. 29

Chapitre III

L'ETUDE DES ASSOCIATIONS MOLECULAIRES PAR MESURE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE.

La constante diélectrique étant une manifestation de la polarité et de l'organisation des molécules présentes dans le milieu doit subir l'influence des interactions spécifiques qui s'établissent en phase liquide.

Dans le cas des liquides purs ou des solutions concentrées, il en découlera généralement un écart au comportement diélectrique idéal qui est régi par les seules actions électrostatiques. Inversement, l'observation d'un tel écart permettra de déceler l'existence en solution d'interactions moléculaires complexes et éventuellement de procéder à leur étude.

L'effet global enregistré en milieu concentré résultant toutefois de phénomènes divers, les renseignements que l'on peut acquérir sont essentiellement qualitatifs (99). Ils s'avèrent néanmoins fort utiles en conjonction avec les informations fournies par d'autres méthodes pour reconnaître la cause des déviations à l'idéalité observées,

Par contre, en opérant dans un solvant qui fixe par dégénérescence les propriétés du milieu, sur des solutés suffisamment dilués pour réduire la variété et la complexité des interactions, il devient alors possible de conduire des études plus quantitatives.

C'est dans cet ordre que nous analyserons les résultats expérimentaux au cours de ce chapitre.

1. LES ECARTS A L'IDEALITE DIELECTRIQUE EN MILIEU CONCENTRE.

Ainsi que nous l'avons souligné dans le chapitre I, les écarts à l'idéalité diélectrique observés dans les mélanges binaires de solvants organiques sont liés à la variation en solution des propriétés électriques moléculaires et intermoléculaires caractéristiques des constituants du milieu. L'intervention de ces phénomènes se traduit par

l'inégalité (I.31) :

$$g_{im} \mu_{oim}^{'2} \neq g_i \mu_{oi}^{'2} \quad (\text{III. 1})$$

qui implique soit un changement dans la conformation des molécules ($\delta \mu_D$), soit une modification dans le nombre et la nature des agrégats divers auxquels elles donnent naissance ($g, \delta \mu_A$). Au sein du terme $g \mu_o^{'2}$ seul accessible à l'expérience, les trois facteurs qui chiffrent l'influence des interactions spécifiques, c'est-à-dire le coefficient de KIRKWOOD g et les incréments dipolaires $\delta \mu_A$ et $\delta \mu_D$, sont, en fait, indiscernables. On ne peut donc dans le cas le plus général imputer à chacun la part qui lui revient dans la modification globale de polarité enregistrée. C'est ainsi que l'interprétation des résultats expérimentaux en termes de couplages dipolaires parallèles ou antiparallèles (figure 1), qui se base sur la valeur du coefficient de KIRKWOOD g , doit toujours s'effectuer avec discernement puisque les forces intermoléculaires qui les créent sont susceptibles de modifier non seulement l'orientation des molécules mais aussi leur polarité (25).

Comme les fonctions diélectriques d'excès peuvent être classées en trois types principaux (chapitre I, section 5) m, M et S, suivant la position de la courbe représentative de la constante diélectrique du milieu par rapport à la droite idéale, nous en effectuerons la discussion successivement.

1.1. LES ECARTS NEGATIFS A LA LINEARITE (type m).

Les fonctions diélectriques d'excès concernant un certain nombre de mélanges binaires ont été présentées dans les figures 16 et 17. Elles se rapportent aux solutions de composés polaires non hydroxylés N dans divers solvants apolaires S et se caractérisent toutes par des écarts négatifs à l'idéalité. Ainsi, la destruction des interactions dipolaires (100) sous l'effet de la dilution par le solvant S entraîne une chute de la polarité du milieu plus importante que celle prévue sur la base de la linéarité. Comme nous l'avons souligné alors, de telles interactions semblent donc travailler au sein du liquide polaire dans le sens d'un accroissement de sa constante diélectrique. Il ressort effectivement du tableau II (colonne 8) que le moment dipolaire apparent s'avère toujours supérieur, pour les composés organiques polaires, au moment intrinsèque de la molécule isolée. Ce gain de polarité, dont l'importance est chiffrée par le

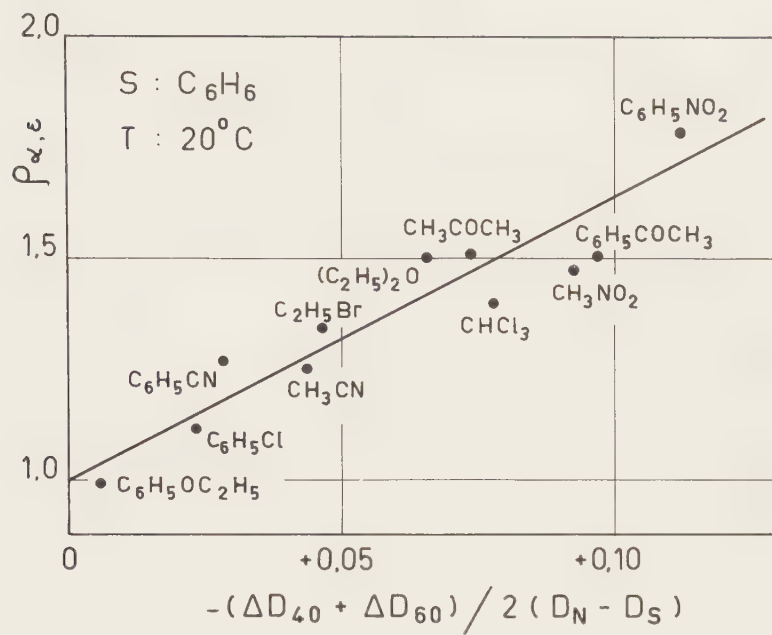


Fig. 30

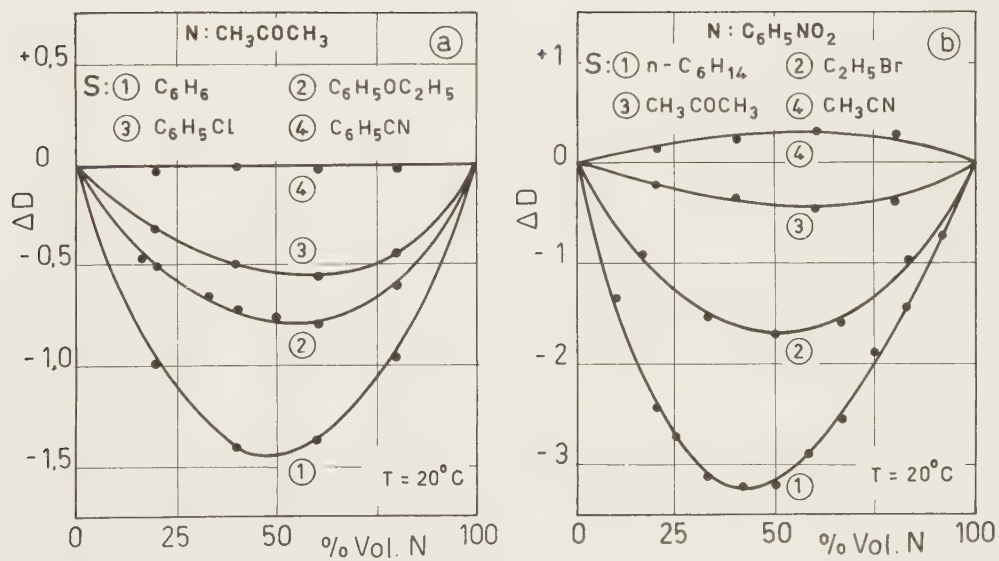


Fig. 31

coefficient de non idéalité diélectrique $P_{d,\epsilon}$, disparaîtra progressivement au cours de la dilution qui provoque la dissociation des agrégats dipolaires. Il serait donc assez naturel d'attendre, pour divers composés en solution dans un même solvant apolaire, une relation plus ou moins étroite entre les écarts à l'idéalité enregistrés en mélange et dans les liquides purs. Dans la figure 30 nous avons porté en abscisse la moyenne des fonctions d'excès relatives $\Delta D/(D_N - D_S)$ correspondant aux mélanges de divers composés polaires non hydroxylés, engagés à des teneurs de 40 et 60% volume dans le benzène. Ces valeurs s'avèrent en corrélation acceptable (figure 30) avec les coefficients de non idéalité diélectrique $P_{d,\epsilon}$ (Tableau II, colonne 8), caractéristiques des solvants polaires utilisés, qui figurent en ordonnée. Les solutions des dérivés nitrés, pour lesquelles diverses méthodes physiques indiquent la présence d'une interaction marquée entre molécules polaires (101), apparaissent dans ces conditions parmi les plus irrégulières.

L'existence d'une telle relation signifie que pour les composés organiques envisagés les interactions dipolaires évoluent de manière sensiblement parallèle avec la dilution. C'est ce que semblent d'ailleurs indiquer les courbes de fonction d'excès qui présentent dans leur allure générale une grande similitude (figures 16 et 17).

On peut se demander comment se modifient ces écarts à l'idéalité lorsque l'on engage un même liquide polaire, l'acétone par exemple, dans des solvants S de structure chimique voisine mais de constante diélectrique croissante ($C_6H_5OC_2H_5$, C_6H_5Cl , C_6H_5CN). On constate alors que les écarts négatifs à la linéarité diminuent régulièrement (figure 31 a) avec l'élévation de polarité du solvant S et tendent même à disparaître ; c'est ainsi que le mélange acétone-benzonitrile se révèle idéal. Une évolution analogue se dégage du comportement diélectrique des solutions de nitrobenzène dans divers solvants aliphatiques (figure 31 b). Elle suggère que les interactions qui contribuent à exalter la polarité du composé de haute constante diélectrique se reconstituent partiellement en solution par formation d'agrégats mixtes au sein desquels les deux constituants du milieu s'influencent étroitement. Du point de vue diélectrique la commutation des interactions dipolaires réalise une compensation qui sera d'autant plus parfaite que les polarités respectives des deux partenaires sont plus voisines. Ce phénomène, qui est à la base de la réalisation des mélanges ternaires isodiélectriques, permet de mieux comprendre pourquoi l'idéalité diélectrique est beaucoup plus fréquente dans les mélanges binaires effectués entre composés polaires que dans ceux comportant un composé apolaire (chapitre I).

Les mélanges binaires de composés polaires hydroxylés dans des solvants apolaires présentent également des écarts négatifs à la linéarité. Toutefois, les courbes obtenues ont une allure géométrique plus complexe caractérisée notamment par la présence d'un ou de plusieurs points d'inflexion qui révèlent la variété des associations intervenant dans ces milieux (102, 103, 104). Quelques exemples significatifs concernant des solutions d'acides carboxyliques et d'alcools dans le benzène en sont reportés dans la figure 32.

Les premières fractions (1 à 4% vol.) d'acide trifluoracétique introduites dans le benzène y produisent une élévation relativement importante de la constante diélectrique ; elle résulte de la polarité que présente l'acide sous forme de monomère. Pour les fractions suivantes, l'accroissement est bien plus faible et il tend même à se stabiliser car l'acide intervient alors sous forme de dimère dont la polarité est réduite par compensation. Ces effets apparaissent plus clairement dans une figure ultérieure (figure 38) qui développe la partie initiale des courbes pour divers acides ($C_A < 0,4 \text{ mol.l}^{-1}$). Par la suite ($C_A > 1 \text{ mol.l}^{-1}$) la constante diélectrique s'accroît plus rapidement car le soluté subit alors une association en chaînes ou en agrégats dont le moment dipolaire est relativement important.

D'un acide à l'autre (acides acétique et butyrique) il se produit dans la constante diélectrique des variations qui sont dues, pour une part, à leur tendance inégale à l'association et, pour une autre part, à la polarité différente de leurs monomères et agrégats (105).

Les alcools purs, en raison de leur association par liaison hydrogène (104), donnent naissance à des agrégats de stabilité et de complexité variées qui contribuent à accroître la constante diélectrique. Sous l'effet de la dilution ceux-ci se disloqueront, entraînant du même coup une diminution de la constante diélectrique supérieure à celle fixée par la loi idéale. Il est évident que la destruction de l'autoassociation de l'alcool se marquera plus ou moins rapidement suivant sa nature. Alors que des teneurs en benzène de l'ordre de 20 % en volume dans l'alcool n'altèrent pas de manière significative la polarité du méthanol en solution, il n'en est plus de même pour le butanol normal ni surtout pour le butanol tertiaire qui subit dès l'abord une modification importante de polarité provoquant notamment la disparition du point d'inflexion qui caractérise les deux premières courbes.

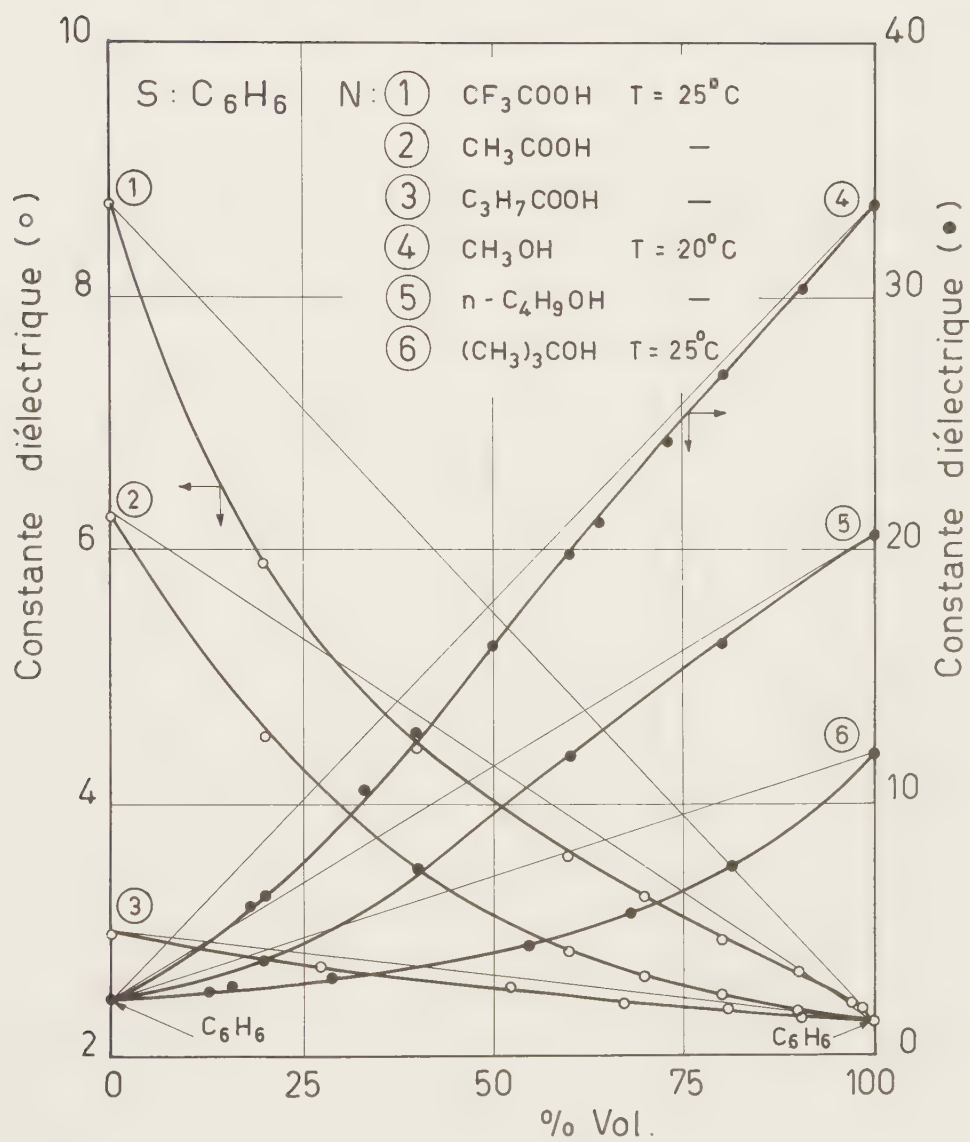


Fig. 32



Fig. 33

Ces divers effets apparaissent plus nettement lorsque l'on considère les fonctions d'excès absolues (figure 33 b) ou relatives (figure 34).

La figure 34 compare les fonctions d'excès enregistrées dans les mélanges binaires opposant des composés polaires aprotiques et hydroxylés au benzène. Les courbes 2 et 3 se rapportant au bromure d'éthyle et au nitrométhane sont sensiblement symétriques et n'offrent pas de particularité significative. Bien que plus creusée, la fonction d'excès présentée par le butanol tertiaire (courbe 8) rappelle dans sa forme les précédentes. Par contre, celles caractérisant le méthanol (courbe 1) et à un degré moindre le butanol normal (courbe 4) s'en distinguent nettement et croisent la courbe afférente au nitrométhane. Ainsi en solution, le méthanol et le butanol normal reconstituent plus rapidement que le nitrométhane et le butanol tertiaire la polarité qui les caractérise à l'état concentré. Du fait de la multiplication des associations s'établissant en phase liquide et de la diversité des effets provoqués par la dilution, il n'est plus alors possible d'établir une relation satisfaisante pour les solvants hydroxylés et aprotiques réunis, entre la fonction d'excès et le coefficient de non idéalité diélectrique $P_{d,e}$ propre aux composés purs. Alors que les alcools et notamment le méthanol ($P_{d,e} = 4,00$) apparaissent en effet plus irréguliers que le nitrométhane ($P_{d,e} = 1,47$) sur la base des mélanges où ils interviennent en faible concentration, ils se situent aux fortes concentrations en ordre inverse (courbes 1 et 3 de la figure 34). De même, les mélanges du benzène et de l'acide trifluoracétique (courbe 7), quasi réguliers aux très faibles teneurs en ce dernier, donnent lieu intermédiairement à des écarts à l'idéalité très importants qui marquent le passage de l'acide carboxylique par la forme dimère.

Engagés dans des solvants polaires aprotiques, les composés hydroxylés fournissent aussi dans la plupart des cas des mélanges binaires du type m (figure 33 a, courbes 3 et 4). A ce sujet, on remarquera qu'au sein des solutions de méthanol dans l'éther éthylique (courbe 4) les interactions par liaison hydrogène qui s'établissent entre les deux constituants du milieu, si elles contribuent à réduire notablement les écarts à l'idéalité par rapport à ceux observés dans des solvants apolaires comme le benzène (courbe 2), ne réussissent toutefois pas à reconstituer totalement la polarité qui caractérise l'alcool pur.

Une autre catégorie de composés, les dérivés polyhalogénés de l'éthane, donnent également lieu, en solvant apolaire, à des écarts négatifs à la linéarité (figure 34, courbes 5 et 6) ; ils s'avèrent largement supérieurs à ceux fournis par les termes monohalogènes de polarité

comparable (courbe 2). De nombreux travaux (106, 107, 108) ont montré que ces corps sont susceptibles de se présenter sous des conformations géométriques diverses qui dérivent les unes des autres par rotation autour de la liaison C-C ; le moment dipolaire de ces divers isomères rotationnels varie généralement dans de larges limites. A titre d'exemple, considérons le cas du 1,2-dichloréthane pour lequel on distingue trois dispositions principales : opposée, gauche et éclipsée. Dans la forme opposée, où les atomes de chlore sont les plus éloignés, les dipôles partiels C-Cl s'orientent anti-parallèlement et la molécule admet par suite un moment dipolaire global nul. Par contre, dans les formes gauche et plus encore éclipsée, où les atomes de chlore sont voisins, les dipôles partiels, en conjuguant leurs actions, leur confèrent une polarité marquée. Ces diverses positions ne sont pas également probables car les forces de répulsion électrostatiques qui se développent entre les atomes de chlore ainsi que leur encombrement stérique propre contribuent à réprimer la libre rotation autour de la liaison C-C et à défavoriser les conformères polaires au profit des isomères de faible polarité.

Tel sera le cas lorsque la molécule n'est pas soumise, de la part de ses voisines, à des champs électriques intenses, c'est-à-dire en phase gazeuse ou en solvant apolaire. Par analogie avec la théorie des interactions ioniques, on conçoit, par contre, que les solvants de haute constante diélectrique puissent affaiblir les forces qui tendent à rejeter les atomes de chlore en position opposée et accroître du même coup la concentration en formes polaires. C'est effectivement à cette conclusion que sont arrivés MORINO et ses collaborateurs sur la base d'études spectroscopiques et diélectriques (109, 110). Ainsi le dichloréthane, qui manifeste dans le tétrachlorure de carbone ($D = 2,24$) un moment dipolaire de 1,53 D (tableau V), voit sa polarité apparente atteindre 2,37 D (tableau II) dans le liquide pur ($D = 10,65$) par autostabilisation des conformères polaires. Au cours de sa dilution par des solvants de constante diélectrique inférieure (CCl_4 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$), le dichloréthane adoptera progressivement des dispositions géométriques de polarité moindre. Cette déformation stérique interviendra de manière prépondérante dans les écarts négatifs à l'idéalité enregistrés (figures 35 a et b). En mélange avec des solvants de constante diélectrique supérieure, le processus inverse donne naissance cette fois à des écarts positifs à la linéarité (figures 35 c et d).

Le tétrachloréthane symétrique, s'il présente en milieu apolaire un comportement comparable à celui du dichloréthane (figure 35 a), s'en distingue nettement dans l'éther éthylique puisque les deux fonctions d'excès sont de signes opposés (figure 35 b). L'accumulation d'atomes de chlore, très électrocapteurs, dans une structure aliphatique, contri-

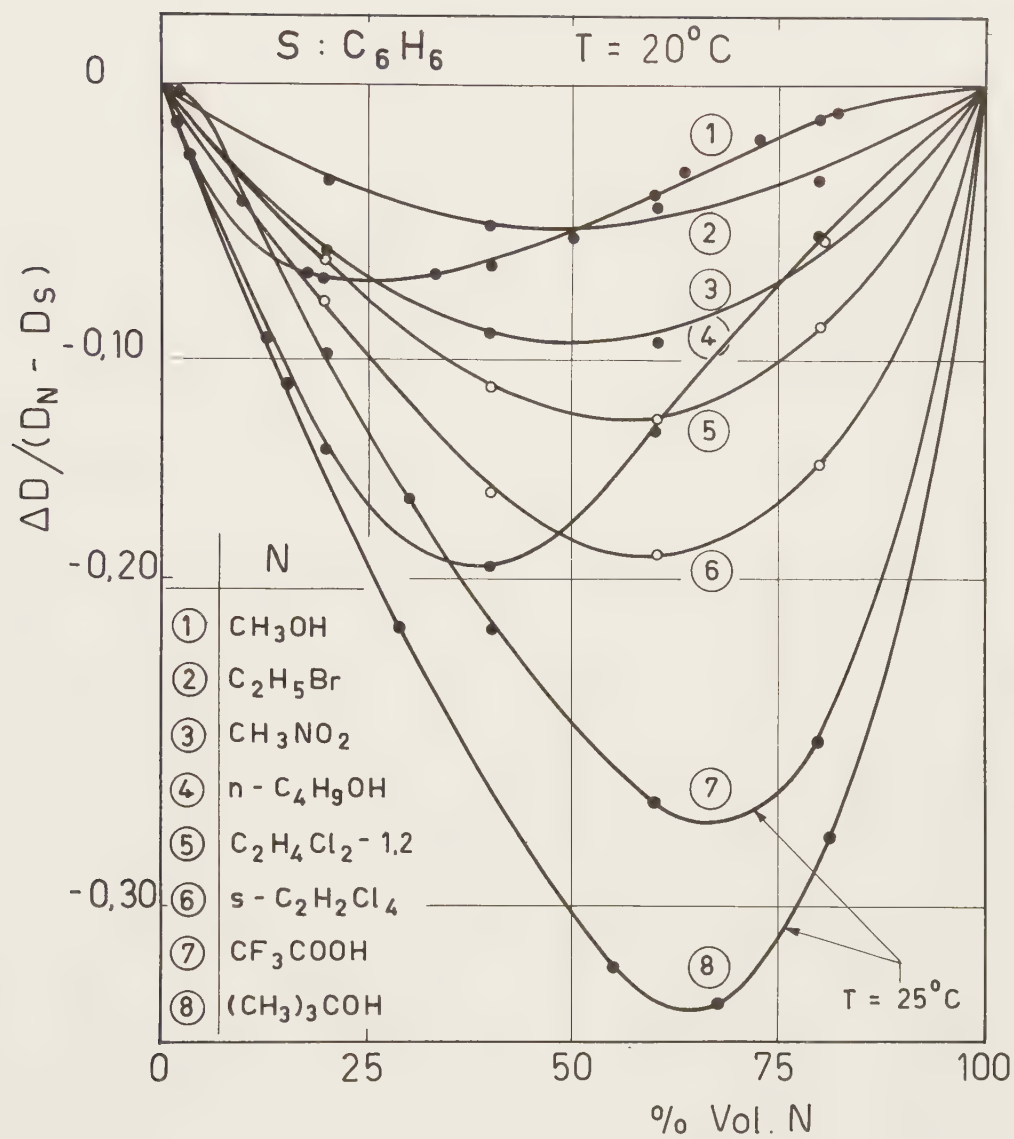
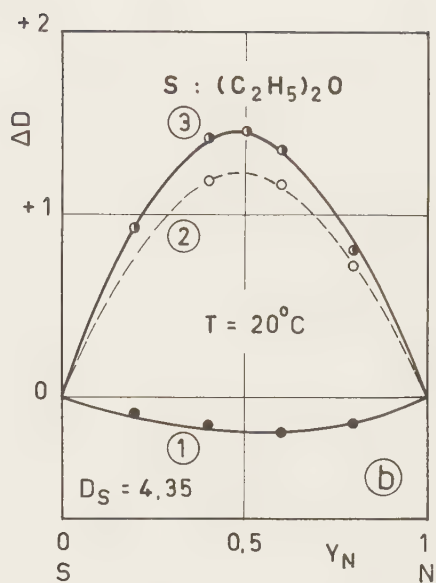
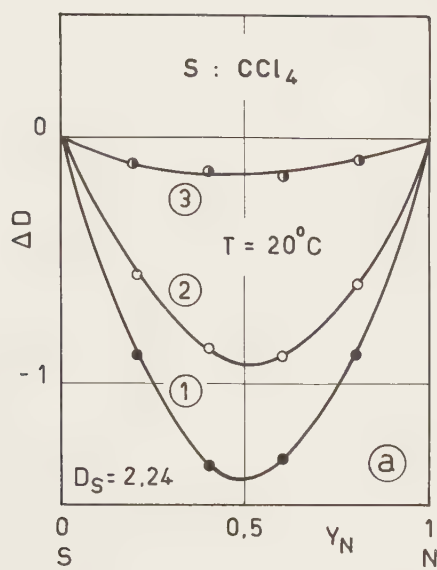


Fig. 34



N: (1) • 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (2) ○ s- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (3) ● CHCl_3

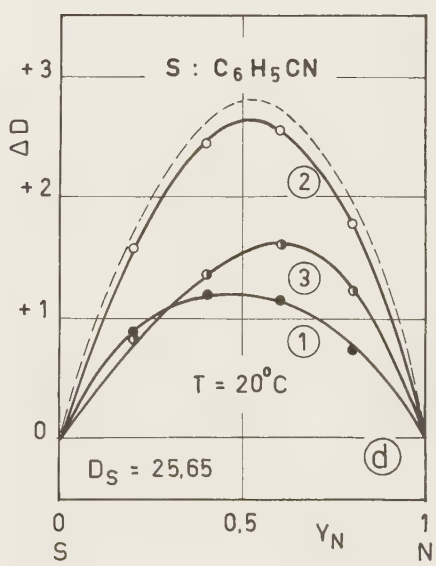
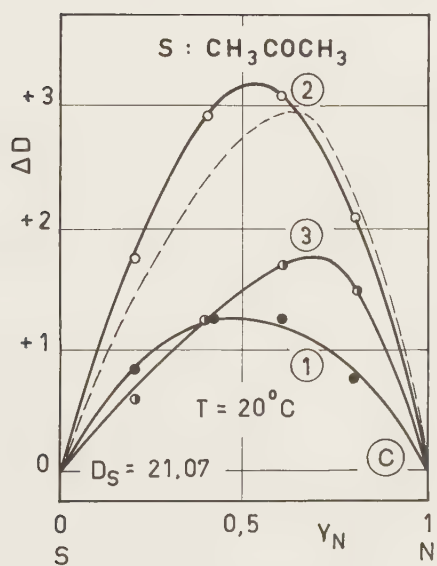


Fig. 35

bue à acidifier les hydrogènes restants rendant ainsi possible l'intervention de liaisons hydrogène: entre le composé polyhalogéné et l'autre constituant du mélange pourvu qu'il comporte un site basique (111).

Nous reviendrons plus longuement sur ce cas dans la section suivante.

1. 2. LES ECARTS POSITIFS A LA LINEARITE (type M).

Lorsque deux composés non autoassociés se complexent de manière notable en mélange, celui-ci présente toujours de larges déviations positives à l'idéalité (figures 9 et 11) ; les agrégats mixtes se révèlent donc plus polaires que les constituants dont ils sont issus. La formation de tels agrégats est imputable à des interactions du type donneur-accepteur d'électrons et notamment à l'intervention des liaisons hydrogène qui s'établissent entre un composé de nature basique et un corps de caractère acide (104). Elles sont à l'origine du comportement diélectrique irrégulier des solutions de chloroforme dans les solvants basiques (figures 35 b, c et d ; courbes 3). Le comportement du tétrachloréthane symétrique est plus complexe car, si son acidité est comparable à celle du chloroforme, il donne également lieu (108), comme le 1, 2-dichloréthane, au phénomène d'isomérisation rotationnelle (figure 35 a). Les propriétés diélectriques de ses mélanges avec des composés basiques divers résulteront donc d'une combinaison des effets d'association et de rotation interne. Il est intéressant de noter à ce propos que par simple addition (courbes en pointillé) des fonctions d'excès du chloroforme (courbes 3) et du dichloréthane (courbes 1) on rend compte qualitativement des écarts positifs à l'idéalité enregistrés pour les solutions du tétrachloréthane symétrique dans l'éther éthylique, l'acétone et le benzonitrile (courbes 2).

Dans le cas où les constituants du mélange sont eux-même fortement irréguliers, la formation d'agrégats mixtes par complexation, qui exalte la polarité du milieu, s'accompagne généralement de la régression du degré d'autoassociation des deux partenaires qui tend à l'affaiblir. Ces deux effets exerçant des influences contraires sur la constante diélectrique de la solution, le phénomène global pourra présenter des aspects divers suivant leur importance respective. C'est ainsi que les acides carboxyliques conduisent à des écarts positifs à l'idéalité par interaction avec des solvants basiques (figure 10) ou des composés minéraux comme les chlorures d'étain et de titane (112, 113). Opposés les uns aux autres, les acides carboxyliques donnent lieu également, lorsque leurs pK sont suffisamment éloignés (acides acétique et dichloracétique par exemple), à des écarts positifs à l'idéalité. Il en est de même pour les mélanges d'amines primaires aliphatiques et aromatiques. En raison de leur grande différence

de basicité, l'aniline fonctionne comme donneur de liaisons hydrogène vis-à-vis de la n-butylamine (38).

Pour les solutions d'alcools le recul de l'autoassociation constitue, par contre, le facteur prédominant sur toute ou partie du domaine de concentration. Les fonctions diélectriques d'excès seront donc le plus souvent du type m (figure 33, courbe 4), mais présentent parfois une allure de sigmoïde qui trahit la complexité du phénomène (type S). C'est le cas des mélanges réalisés entre le n-butanol et l'eau (38) ou encore entre le chloroforme et le méthanol (figure 33 a, courbe 5) qui donnent lieu à un azéotrope. Aux faibles dilutions, l'autoassociation de l'alcool demeure peu affectée et l'on enregistre un écart positif dû à l'intervention d'une complexation par liaison hydrogène entre le chloroforme et le méthanol. Pour des teneurs en alcool moins élevées, celle-ci est toutefois insuffisante pour compenser la perte de polarité entraînée par la régression de l'autoassociation.

Afin de confirmer et de compléter l'interprétation des mesures diélectriques, il est souvent indispensable de s'adresser conjointement à d'autres moyens d'investigation basés sur les propriétés spectroscopiques (114, 115) ou physico-chimiques (116) des solutions. Parmi ces dernières, les enthalpies de mélange, la tension de vapeur et la viscosité notamment sont susceptibles d'apporter des renseignements précieux. C'est ainsi que l'on observe en règle générale une nette analogie entre les effets diélectriques et ceux que révèlent la calorimétrie et la tonométrie (49) (figures 33 et 36). Un mélange appartenant au type m (benzène - éthanol) s'effectue avec absorption de chaleur et déviation positive à la loi de RAOULT. Inversement des écarts positifs à la linéarité en constante diélectrique (éther éthylique - acide dichloracétique) entraînent une enthalpie de mélange et des déviations à la loi de RAOULT négatives (117).

Ces corrélations s'affirment de manière encore plus marquée dans les mélanges propanol-eau (38) et chloroforme-méthanol (figure 33, courbe 3) où l'allure sigmoïde des courbes de constante diélectrique se retrouve aussi dans la représentation des enthalpies de mélange. Elles traduisent le fait que les associations, exothermiques, diminuent le nombre de molécules et en exaltent généralement la polarité alors que les dissociations produisent les effets inverses.

Les mesures de viscosité fournissent également des indications intéressantes sur les interactions spécifiques qui interviennent en phase liquide (9, 118). Ainsi, bien que leurs formes géométriques soient étroitement comparables, les acides acétique et chloracétique présentent, tant à l'état pur qu'en solution dans le benzène, une viscosité beaucoup plus élevée que les esters méthyliques correspondants (figure 37). C'est l'autoassociation des acides carboxyliques qui contribue à diminuer la

- ① S : $(C_2H_5)_2O$ N : $CHCl_2COOH$ ② S : $CHCl_3$ N : CH_3COCH_3 ③ S : C_6H_6 N : C_2H_5OH
 ΔH en kcal. par mole de mélange
 Δp en cm. de Hg.

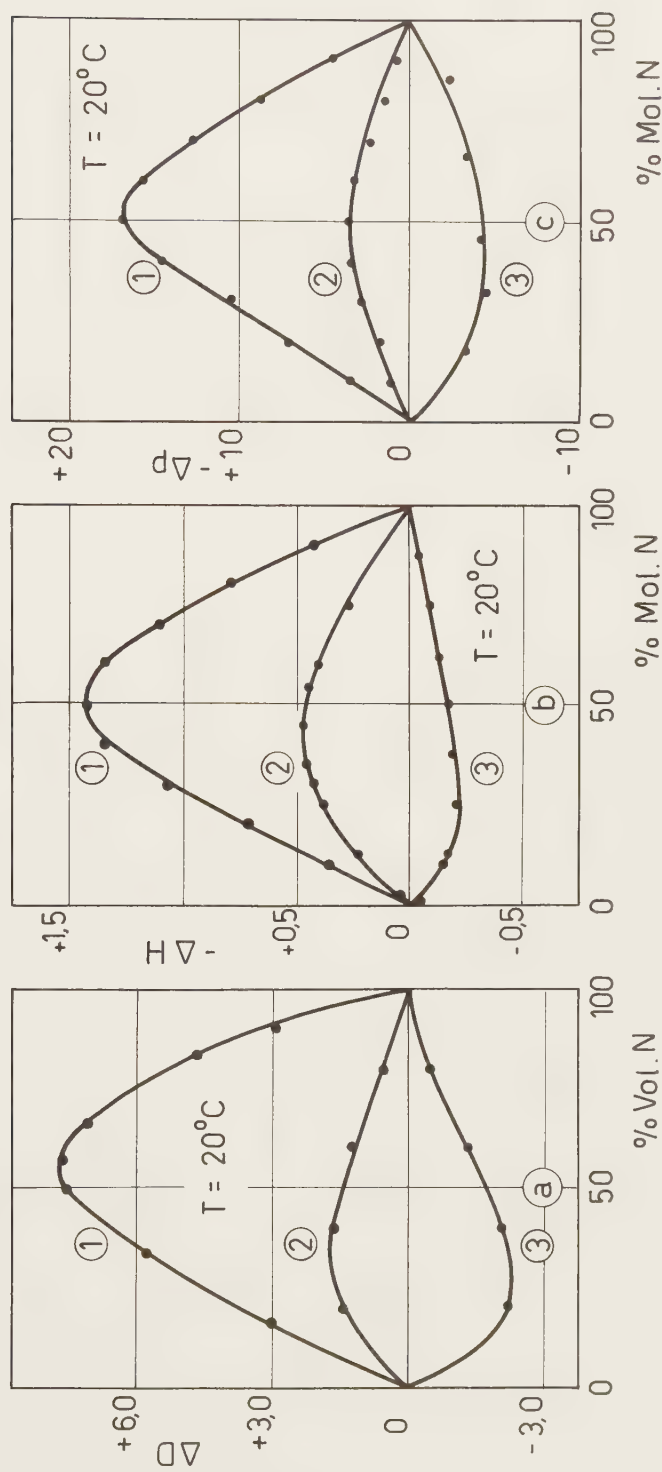


Fig. 36

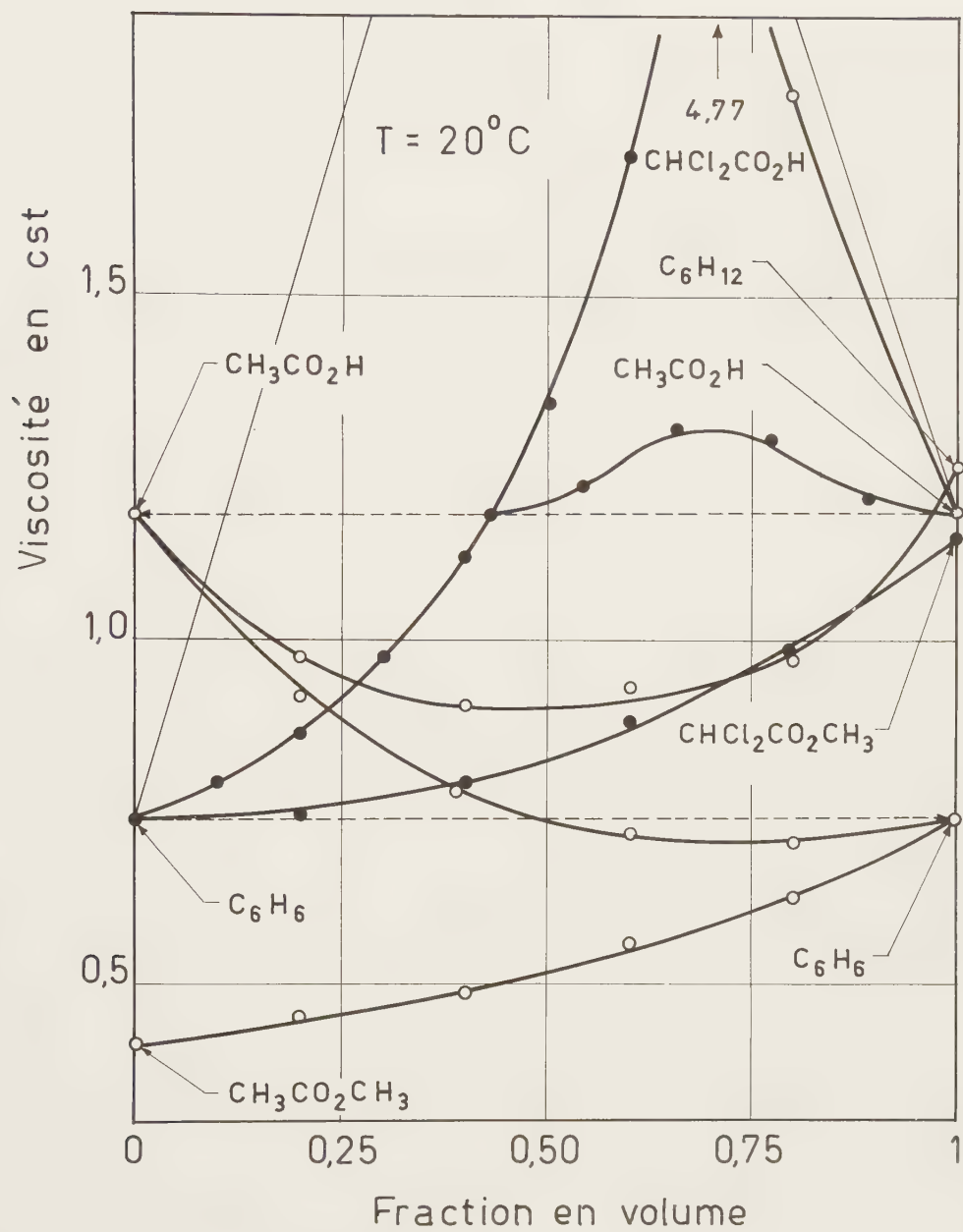


Fig . 37

la mobilité des molécules et à accroître la viscosité. On voit de plus que la dilution de l'acide acétique par un mélange benzène-acide dichloroacétique de viscosité égale produit aussi intermédiairement une légère augmentation de la viscosité.

La confrontation de l'acide acétique et du cyclohexane est plus significative encore : la viscosité y présente un minimum qui s'interprète par la rupture des chaînes d'autoassociation en agrégats plus petits et notamment en dimères.

Les études diélectriques portant sur un liquide simple ou composite constituent donc un moyen d'investigation pénétrant, d'une mise en oeuvre commode et rapide. Toutefois, comme les molécules présentes dans la solution sont susceptibles de se regrouper en associations diverses de composition et de stabilité variées, il s'avère difficile, voire impossible, d'en effectuer l'analyse quantitative en milieu concentré. Par suite, celle-ci sera généralement menée sur des solutés engagés en faible concentration dans un tiers solvant que l'on choisit (119) le plus souvent apolaire afin d'éviter une modification concomitante de ses propriétés diélectriques.

2. L'ETUDE DES ASSOCIATIONS MOLECULAIRES EN MILIEU DILUE.

Les associations qui s'établissent entre les solutés ne sont pas déterminées uniquement par leur affinité mutuelle, mais aussi par des influences diverses et notamment par la solvation qu'ils subissent de la part du milieu.

En modifiant la concentration des solutés, on pourra, à partir des variations concomitantes de la constante diélectrique, reconnaître la composition, la stabilité, la polarité et ainsi la structure des complexes qu'ils forment;

Même en solution diluée, où nombre de paramètres sont bloqués par la constance du solvant, le phénomène se trouve fréquemment compliqué par le fait que l'association ne se limite pas à la formation d'un complexe unique de stoechiométrie définie, mais qu'il se produit entre molécules d'espèces semblables ou différentes des interactions de natures diverses. Pour étudier de tels systèmes, il faudra donc décomposer le phénomène et traiter isolément les solutés afin de reconnaître les autoassociations auxquelles ils donnent lieu spontanément.

En fait, les solutions diluées sont généralement pseudo-idéales ; comme la solvation des diverses espèces impliquées dans l'équilibre d'association varie d'un solvant à l'autre, la constante d'équilibre de l'interaction se modifiera également avec la nature du milieu.

Nous illustrerons par des exemples, pris dans l'ordre de complexité croissante, les possibilités que présente la mesure des constantes diélectriques pour la mise en évidence et l'étude quantitative des autoassociations et complexations auxquelles donnent lieu les solutés.

2.1. L'AUTOASSOCIATION DES SOLUTES.

Pour déceler les associations entre molécules de même espèce, la seule possibilité pratique consiste à modifier la concentration absolue en réactif. On sait que la constante diélectrique des solutions diluées d'un composé polaire régulier au sein d'un solvant apolaire croît linéairement avec sa concentration (figure 14) ; de plus, la pente de la droite expérimentale est fonction de la solvation exercée par le milieu sur le soluté.

Pour les composés qui donnent lieu à la dimérisation et en général à l'autoassociation, les formes monomères et polymères manifesteront le plus souvent une polarité différente :

$$\mu_D^2 \neq 2\mu_M^2$$

et on peut s'attendre à voir la constante diélectrique évoluer de manière anormale à mesure qu'une forme se convertit dans l'autre. L'effet déterminé par l'interaction entre le monomère et le solvant se superposera à celui qui résulte de l'apparition des diverses espèces produites à plus haute concentration par l'autoassociation du soluté. La formation d'un agrégat, plus ou moins polaire que ses constituants, se marquera alors par une incurvation vers le haut ou vers le bas de la courbe représentative de la constante diélectrique de la solution. Nous en présentons un certain nombre d'exemples qui se rapportent à l'étude des dérivés hydroxylés en milieu apolaire.

2.11. Le comportement diélectrique des solutés hydroxylés.

Certains résultats expérimentaux concernant des solutions d'acides carboxyliques, d'alcools et de phénols dans le benzène et le cyclohexane sont repris dans le tableau VI.

Envisageons tout d'abord le cas des acides carboxyliques où l'autoassociation se limite, comme nous le montrerons par la suite, dans un assez large domaine de concentration à la formation du dimère.

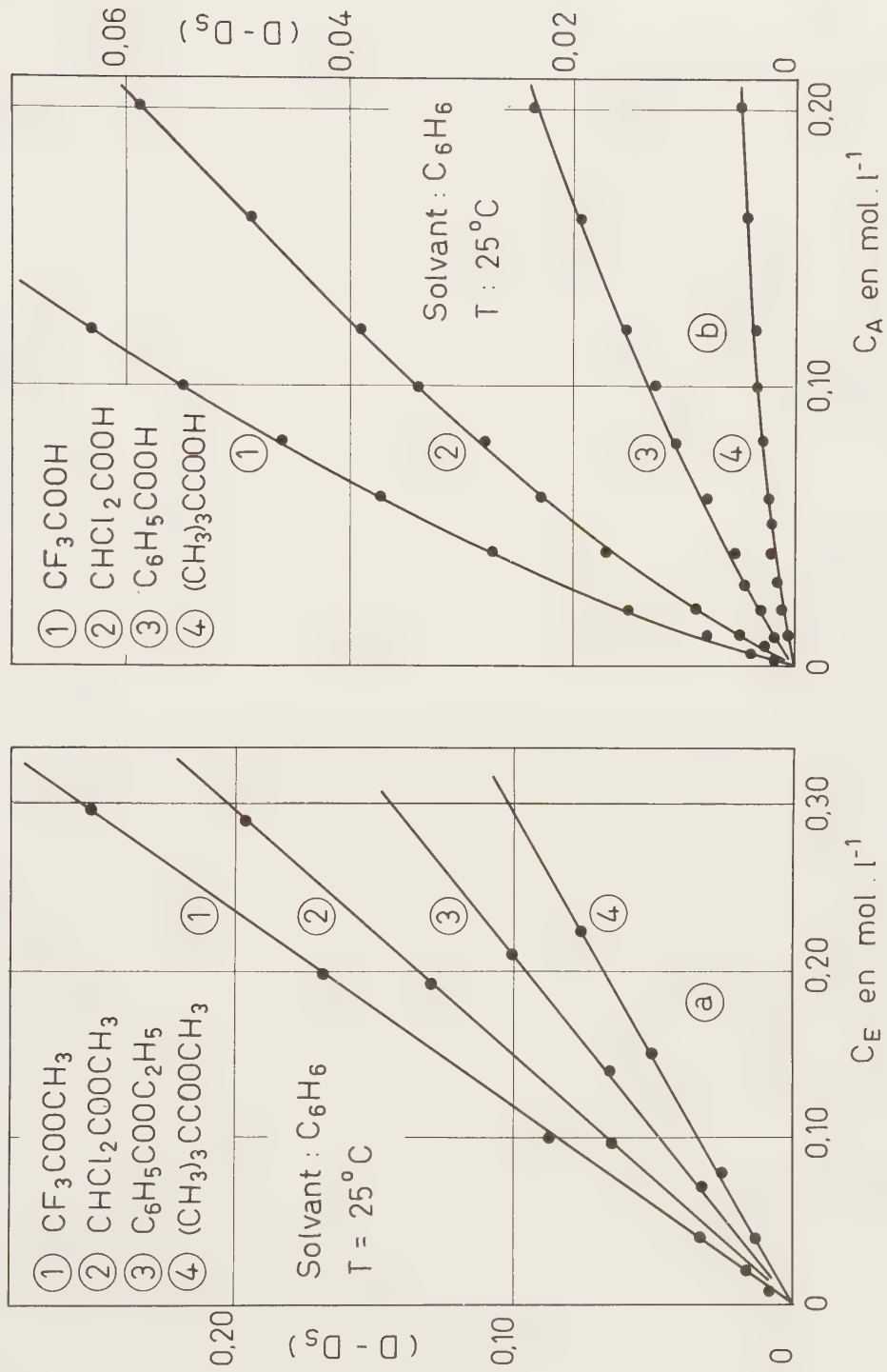


Fig. 38

On peut admettre à titre de première hypothèse que les effets exercés par les solvants hydrocarbonés sur le monomère de l'acide et sur l'ester méthylique correspondant seront, en raison de l'analogie des dipôles, sensiblement équivalents. La différence de comportement entre l'acide et son ester sera donc déterminée de manière prépondérante par la dimérisation du premier. C'est effectivement ce qui ressort de la comparaison entre les deux panneaux de la figure 38. Alors que la constante diélectrique des solutions impliquant les esters méthyliques varie linéairement en fonction de leur concentration (figure 38 a), il n'en est plus de même pour les acides carboxyliques homologues (figure 38 b). La courbe représentant la constante diélectrique de leurs solutions benzéniques s'incurve vers le bas aux concentrations croissantes en acide indiquant la formation, par liaison hydrogène, d'un agrégat, en l'occurrence un dimère, de faible polarité. De plus, on voit qualitativement que la tangente à l'origine des courbes relatives aux acides se compare à la droite expérimentale obtenue avec les esters correspondants.

Le double effet exercé par le milieu sur les acides carboxyliques ressort nettement de la figure 39 a. On constate, en effet, que le trichloracétate de méthyle présente dans les divers solvants une faible différence de comportement qui résulte d'une variation de son moment dipolaire d'un milieu à l'autre. Par leur action sur l'acide trichloracétique les solvants hydrocarbonés se distinguent bien plus fortement. On voit en particulier que dans le cyclohexane ce soluté présente une polarité apparente nettement plus faible que dans le benzène ou ses homologues. Cet effet résulte également de la conversion du monomère en un dimère de polarité moindre ; la dimérisation est, en effet, bien plus poussée dans le cyclohexane, solvant inerte, que dans le benzène dont la basicité contribue à stabiliser l'acide sous forme monomère.

Les résultats de la figure 39 b relatifs à l'acide trifluoracétique et à son ester indiquent qu'à teneur relativement faible dans le cyclohexane (20%) le benzène provoque déjà une régression importante de la dimérisation.

La traduction des résultats expérimentaux à l'aide de la formule (II.66) permet une comparaison bien plus significative encore entre les acides et leurs esters :

$$\frac{D - D_S}{C_N} = b \mu_{aN}^2 \quad (\text{III. 2})$$

Le premier membre de l'équation précédente, qui est proportionnel au carré du moment dipolaire apparent manifesté par le soluté, reflète en effet de manière simple et directe la modification de polarité entraînée par l'intervention d'une autoassociation du composé étudié. Considérons la figure 40 qui présente en ordonnée la polarité apparente de deux acides carboxyliques et de leurs esters méthyliques, traduite de cette manière, en fonction de leur teneur dans le benzène. On voit tout d'abord que le moment dipolaire des esters se maintient effectivement constant dans le domaine de concentration couvert. Pour les acides carboxyliques au contraire, le moment dipolaire apparent s'abaisse rapidement par suite de la polarité plus faible du dimère.

On notera encore que les courbes pour l'acide et l'ester correspondant convergent vers une même origine. Ce fait indique qu'ils présentent effectivement une valeur voisine pour leur moment dipolaire.

La figure 41 groupe des résultats divers. On constate que pour l'acide monochloracétique dans le tétrachlorure de carbone la courbe se réduit rapidement à une horizontale ; ce fait signifie qu'il s'y convertit quasi quantitativement en dimère. Les autres résultats permettent de juger de l'influence qu'exercent la nature du solvant et la température sur la polarité apparente du soluté.

L'association des acides carboxyliques constitue un cas particulièrement heureux du fait que la dimérisation y intervient pratiquement seule jusqu'à une concentration qui, dans les hydrocarbures aromatiques, est de l'ordre de $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$. Au-delà, l'association se développe en chaînes et produit, comme l'indique la figure 32, une exaltation accrue de la constante diélectrique.

Pour les phénols et les alcools, la situation se complique dès les faibles concentrations. Nous l'analyserons à la lumière des renseignements acquis dans l'étude des acides carboxyliques et dans la comparaison des solvants.

Considérons d'abord le cas des phénols. La figure 42 indique que l'o-nitrophénol produit dans le benzène et le cyclohexane un accroissement linéaire de la constante diélectrique. Ce fait est une indication qu'il s'y présente sous forme de monomère ; il s'explique par l'intervention d'une chélation interne qui stabilise l'édifice sous forme monomoléculaire.

On notera encore que l'exaltation de la constante diélectrique est plus élevée dans le benzène que dans le cyclohexane. Ce cas est donc normal.

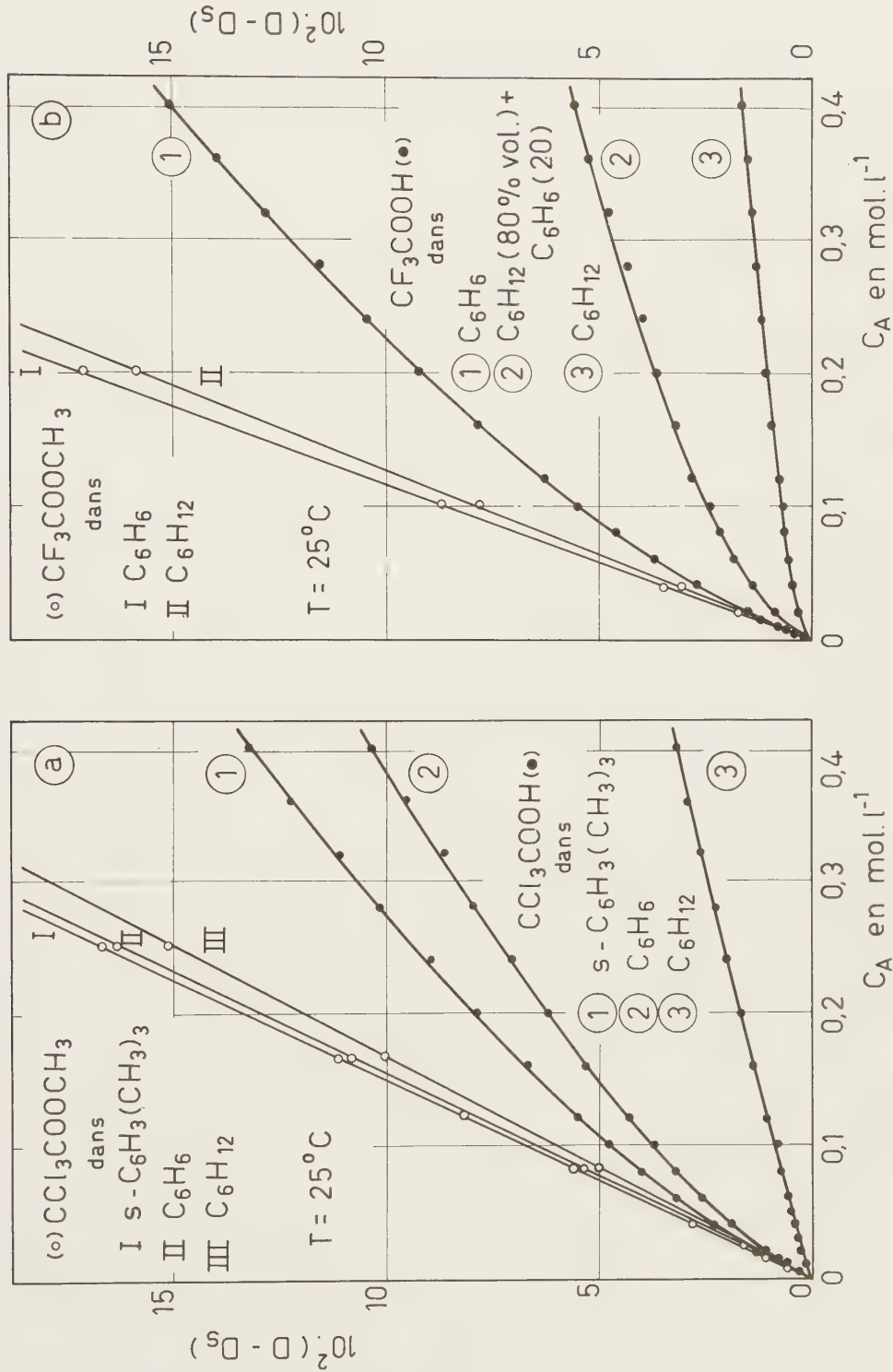


Fig. 39

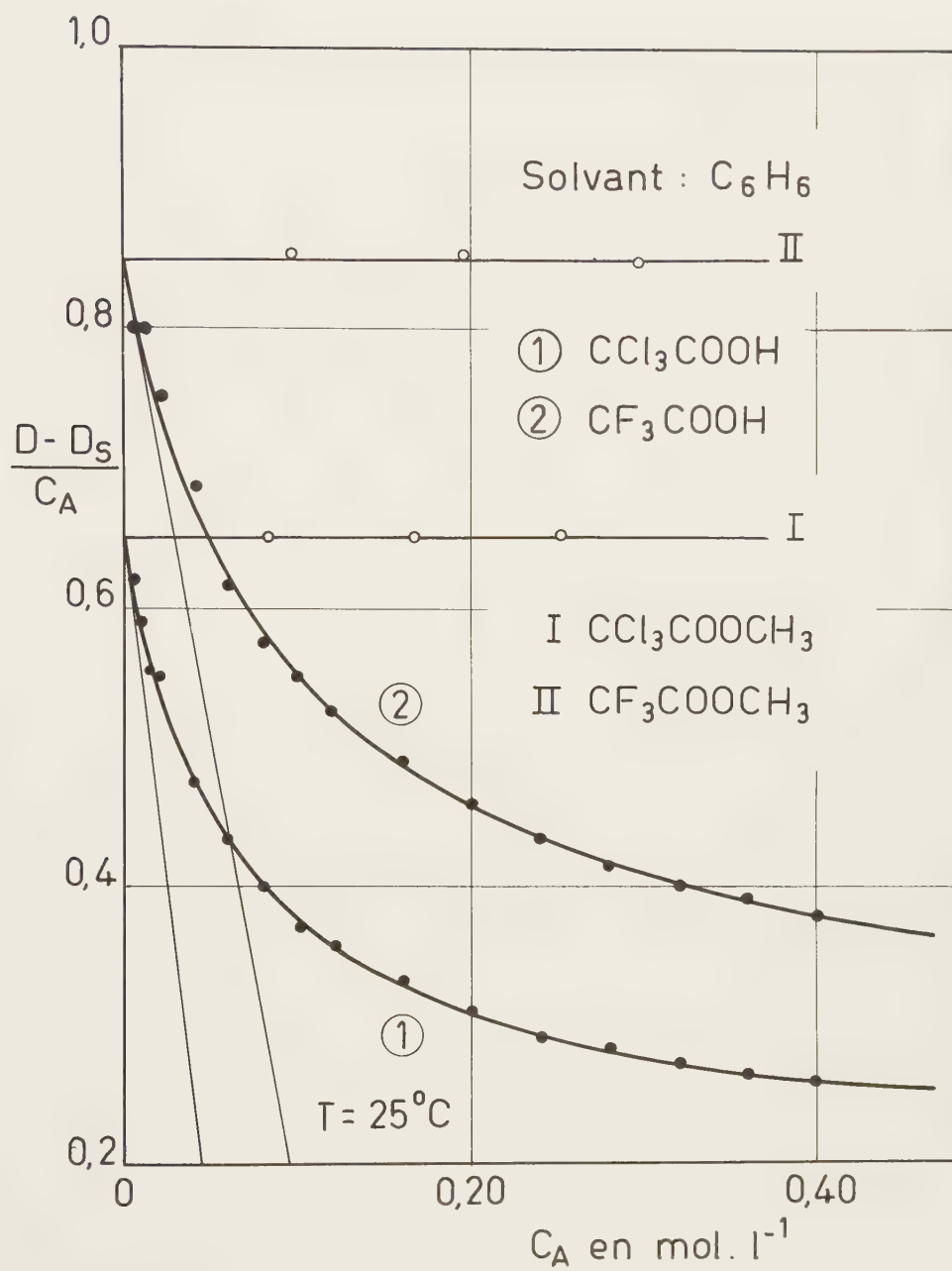


Fig . 40

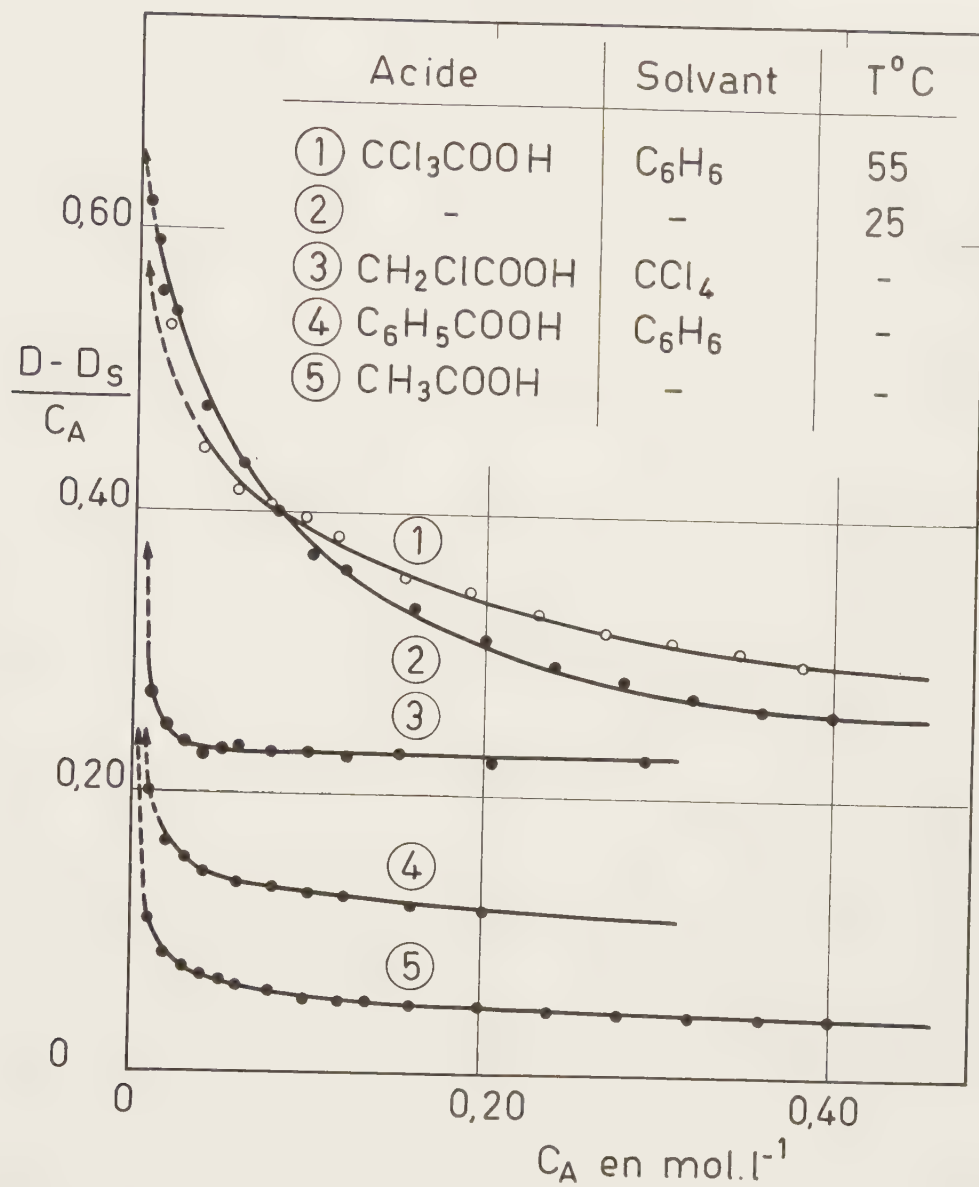


Fig. 41

Les résultats pour le p-chlorophénol sont plus surprenants. La linéarité de l'effet dans le benzène ferait croire à la présence du soluté sous forme de monomère. Cette conclusion est cependant en nette contradiction avec les résultats obtenus notamment en cryoscopie, indiquant une dimérisation sensible du soluté (121).

L'effet enregistré dans le cyclohexane est bien dans le sens observé dans le cas précédent, mais il est trop important pour être attribué à la seule action du milieu sur le monomère. D'autre part, l'incurvation de la droite indique, par comparaison avec les résultats des acides carboxyliques, l'intervention d'une autoassociation intermoléculaire du soluté en une forme moins polaire que le monomère.

Pour le phénol, on observe, dans le benzène, une exaltation de la constante diélectrique qui révèle une association du soluté en formes polaires. Par contre, dans le cyclohexane la linéarité se maintient dans tout le domaine couvert.

Cette comparaison des phénols dans les deux milieux indique qu'ils donnent lieu, même en solution diluée, à des associations de types divers dont l'importance relative se modifie avec la nature du solvant (122). On notera que, d'une manière générale, le cyclohexane, moins polarisable, favorise la formation des associations de faible polarité. Ces effets sont moins nettement séparés que pour les acides carboxyliques.

Avec les alcools, il est possible d'isoler les modes d'association qui se superposent avec les phénols.

La courbe relative au n-butanol (figure 43, courbe 3) est particulièrement significative ; dans le domaine de concentration couvert, on voit, en effet, apparaître un point d'inflexion qui trahit la complexité du phénomène. La signification du premier segment se manifeste dans la courbe traduisant le comportement du butanol tertiaire dans le cyclohexane ; elle résulte du fait que l'effet des formes apolaires est exactement compensé par l'intervention des formes polaires.

Dans la courbe relative à la solution benzénique de méthanol, le point d'inflexion s'est déplacé vers l'origine ; l'évolution ultérieure de la constante diélectrique résulte de l'effet dominant des formes polaires (121, 123).

Il est possible de resserrer l'interprétation des faits en étudiant l'évolution de la polarité des solutés ; les courbes présentées dans la figure 44 confirment la complexité du phénomène dans le cas des alcools.

La courbe 2, relative au n-butanol en solution dans le cyclohexane, indique que le moment dipolaire apparent du soluté s'abaisse lors de l'adjonction des premières fractions. Cet effet correspond à la conversion du monomère en formes moins polaires décelées déjà, sur la base de méthodes diverses, par plusieurs auteurs (103, 123, 124). Elle se relève ensuite par la formation d'agrégats plus polaires.

Pour le t-butanol, ce n'est que pour des concentrations supérieures à $1,5 \text{ mol.l}^{-1}$ que les formes polaires commencent à se manifester (125).

Avec le décanol dans le benzène (courbe 1), la polarité initiale se maintient sur un assez large domaine de concentration. Ce résultat indique que cet alcool subit en milieu aromatique une autoassociation complexe où les diverses formes compensent fortuitement leur polarité respective, comme on l'a observé aussi pour le t-butanol en solution dans le benzène.

Les exemples considérés indiquent qu'en raison des multiples modes d'autoassociation du soluté (104, 126) et du fait de son interaction avec le solvant, la constante diélectrique des solutions de composés hydroxylés est susceptible d'évoluer de manières très diverses. L'examen général des courbes traduisant la variation de la constante diélectrique avec la teneur en soluté permet cependant de discerner les principaux effets et de reconnaître ceux que l'on peut espérer pouvoir interpréter quantitativement.

Dans le cas présent, ce sont évidemment les acides carboxyliques, dont l'autoassociation en milieu dilué apparaît la moins complexe, que nous avons soumis en premier lieu à une étude plus approfondie.

2.12. La dimérisation des acides carboxyliques en milieu apolaire.

Si le soluté subit une dimérisation progressive, la droite attendue pour la variation de la constante diélectrique avec la composition subira une incurvation qui dépendra en signe et en importance de la polarité et de la concentration du dimère. Cette situation se présente, comme il ressort de la figure 38 b, pour les divers acides carboxyliques dissous dans le benzène.

Dans le domaine de concentrations considéré, nous supposons que l'acide (A) n'intervient que sous forme de monomère (M) et de dimère (D) ; la solution peut alors être assimilée à un mélange ternaire

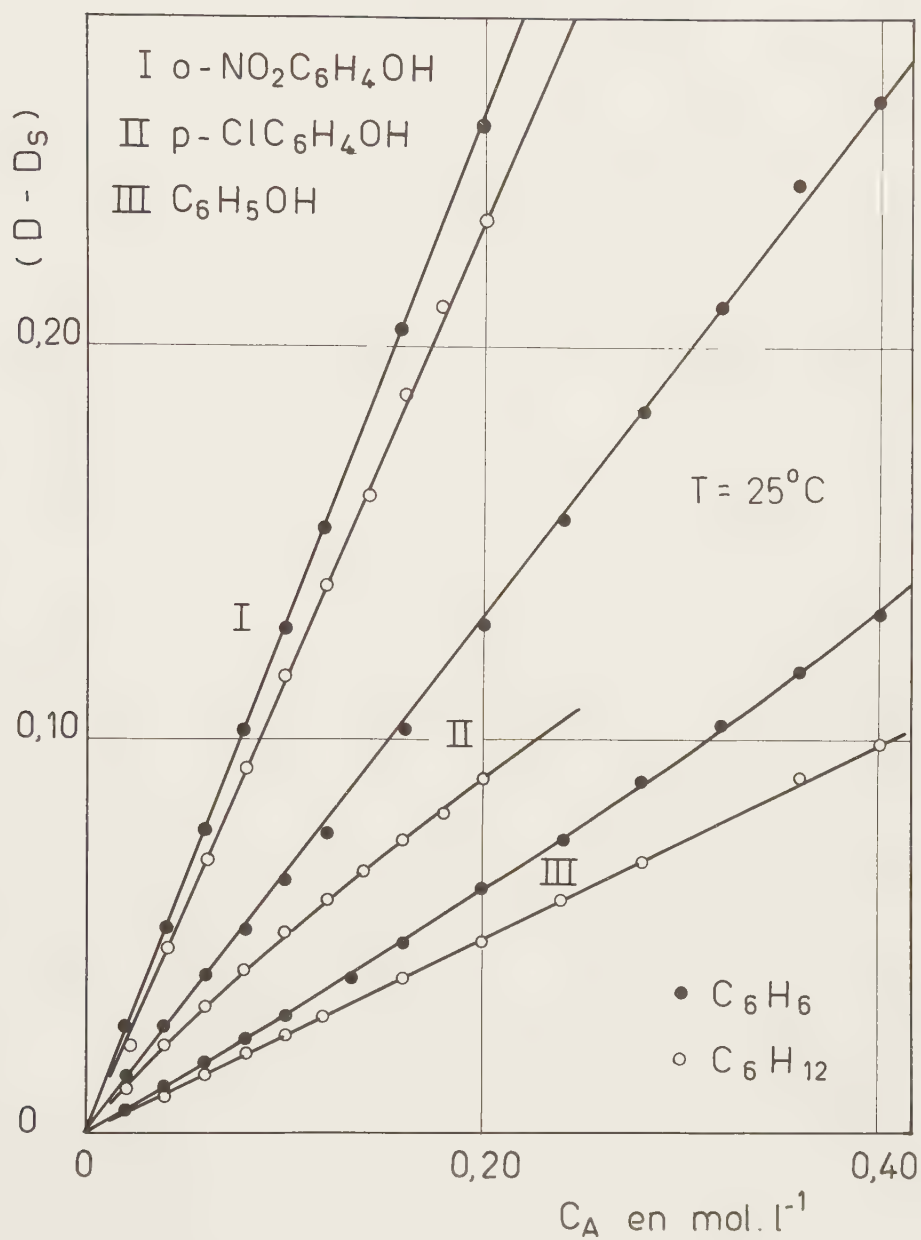


Fig. 42

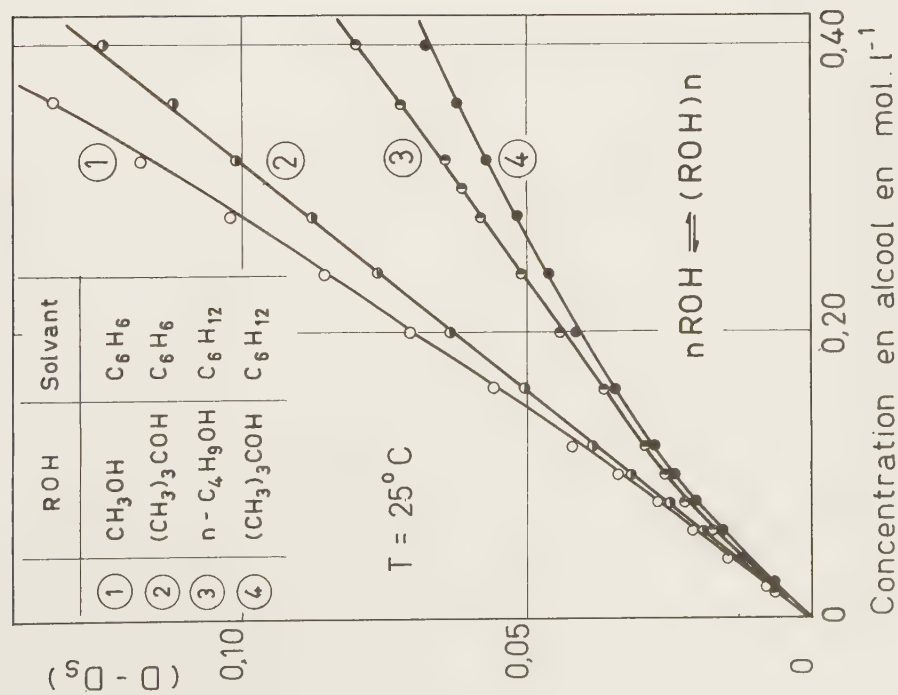


Fig. 43

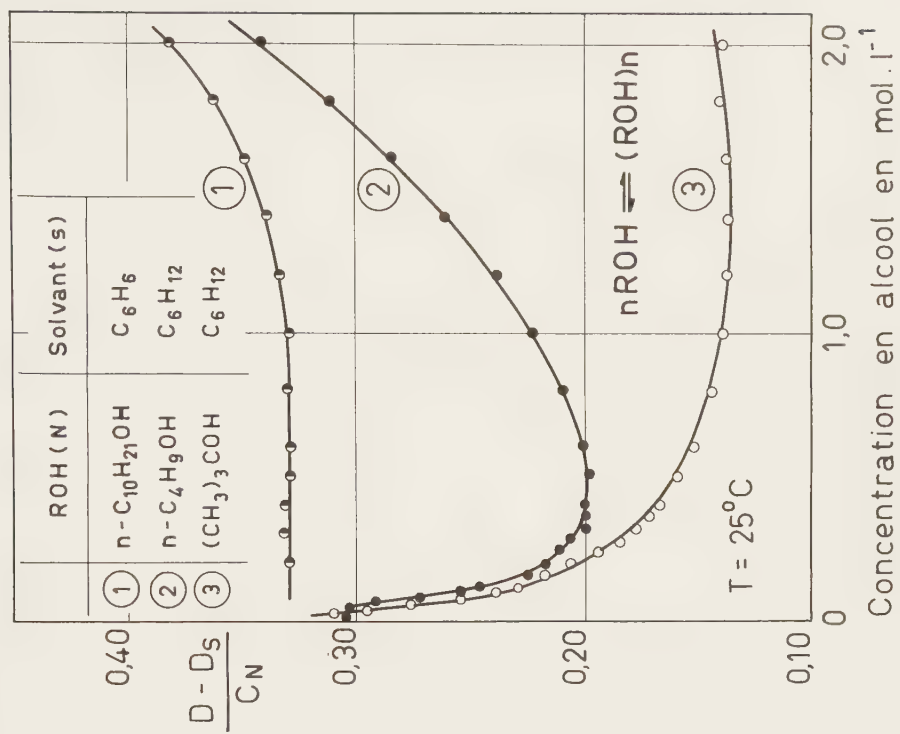


Fig. 44

idéal dont la constante diélectrique est donnée, d'après la formule (I. 23) par l'expression :

$$D = D_S C_S \mathcal{U}_S + D'_M X_M \mathcal{U}_M + D'_D X_D \mathcal{U}_D \quad (\text{III. 3})$$

Les constantes diélectriques D'_M et D'_D manifestées par le monomère et le dimère dans le solvant considéré sont inconnues a priori. De plus, dans une certaine mesure, elles sont variables avec la nature du milieu par suite de la solvation plus ou moins importante qu'il est susceptible d'exercer.

Les concentrations de ces formes X_M et X_D sont reliées entre elles par la constante de dimérisation :

$$K_D = \frac{X_D}{X_M^2} \quad (\text{III. 4})$$

et à la concentration analytique en soluté par l'expression :

$$C_A = X_M + 2 X_D \quad (\text{III. 5})$$

Quant aux volumes molaires des formes monomères et dimères, on peut admettre, en bonne approximation, qu'ils sont reliés directement au volume molaire de l'acide :

$$\mathcal{U}_M = \mathcal{U}_A \quad \text{et} \quad \mathcal{U}_D = 2 \mathcal{U}_A$$

Compte tenu des relations (III. 3) et (III. 5), l'expression de la constante diélectrique du mélange s'écrit :

$$D = D_S (1 - C_A \mathcal{U}_A) + D'_M (C_A - 2 X_D) \mathcal{U}_A + D'_D X_D 2 \mathcal{U}_A$$

ou :

$$\frac{D - D_S}{C_A} = (D'_M - D_S) \mathcal{U}_A + (D'_D - D'_M) 2 \mathcal{U}_A \cdot \frac{X_D}{C_A} \quad (\text{III. 6})$$

d'où :

$$X_D = \frac{(D'_M - D'_S) C_A \mathcal{U}_A - (D - D'_S)}{2 \mathcal{U}_A (D'_M - D'_D)} \quad (\text{III. 7})$$

Il est donc possible, connaissant les constantes diélectriques du monomère et du dimère (D'_M et D'_D), de calculer, pour une concentration analytique donnée en acide, la concentration en dimère et, par bilan, la constante de dimérisation elle-même (K_D).

L'analyse du phénomène consistera donc à reconnaître d'abord, dans le graphique $(D - D'_S) : C_A$, la droite caractéristique du monomère, de pente $(D'_M - D'_S) \mathcal{U}_A$, afin de déterminer, par comparaison avec la courbe expérimentale, l'effet propre du dimère.

On pourrait, en principe, établir la droite repère par la tangente de la courbe expérimentale à l'origine, domaine où le soluté, en raison de sa dilution extrême, intervient uniquement comme monomère. L'examen des courbes de la figure 41 révèle que cette opération est en réalité délicate et aléatoire, car l'incurvation, pour les valeurs élevées de la constante de dimérisation, se produit dès l'origine ; si elle était plus faible, c'est l'effet du dimère qu'il serait difficile d'évaluer.

Pour résoudre la difficulté, on procède de manière indirecte. On précise l'effet dû au monomère en se fondant sur l'analogie qu'il présente avec une molécule comparable qui ne donne pas lieu à l'autoassociation. Ainsi peut-on considérer, en se fondant sur l'analogie des dipôles constituants que, dans les solvants apolaires envisagés, le moment dipolaire du monomère des acides carboxyliques est sensiblement égal (127) à celui de la molécule d'ester méthylique correspondant (E) :

$$\mu_M \cong \mu_E \quad (\text{III. 8})$$

C'est effectivement la conclusion qui semble ressortir des résultats expérimentaux concernant les solutions très diluées d'acides carboxyliques ($C_A < 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$), où l'acide est principalement sous forme monomère. Leur polarité s'avère très voisine de celle manifestée, dans les mêmes conditions, par l'ester méthylique homologue (figures 38, 39, et 40).

Or, le moment dipolaire des esters est facilement accessible à l'expérience puisqu'ils présentent, en milieu apolaire, un comportement diélectrique régulier (figure 38 a). Illustrons le procédé de détermination de la constante diélectrique apparente du monomère D'_M pour le cas de l'acide trichloracétique dans le benzène ($D_S = 2,274$) à 25°C . La pente de la droite représentant l'évolution de la constante diélectrique des solutions benzéniques diluées du trichloracétate de méthyle est de 5,40 ; la constante diélectrique apparente de l'ester vaut donc :

$$D'_E = 2,27 + 5,40 = 7,67$$

Compte tenu de l'indice de réfraction infrarouge et du volume molaire de l'ester :

$$n_E^2 = 2,20 ; \nu_E = 0,120 \text{ l.}$$

on calcule, par utilisation de la formule (C) du tableau IV, qui fait abstraction de la forme moléculaire, pour le moment dipolaire :

$$\mu_E^2 = 4,78 \cdot 0,120 \cdot \frac{(6,75)^2}{(4,20)^2} \cdot \left[0,731 \cdot 5,40 + \frac{0,07 \cdot 4,50}{6,75} \right]$$

soit :

$$\mu_E = 2,43 \text{ D}$$

Les moments dipolaires de divers esters carboxyliques en solution apolaire et les grandeurs nécessaires pour les calculer sont présentés dans le tableau VII.

En adoptant pour le monomère de l'acide trichloracétique le moment dipolaire de l'acétate de méthyle, et pour son volume et son indice de réfraction ceux de l'acide lui-même :

$$\mu_M = \mu_E = 2,43 \text{ D} ; n_M^2 = n_A^2 = 2,28$$

$$\nu_M = \nu_A = 0,098 \text{ l.}$$

On calcule, en retour, par la même formule, pour la pente de la droite représentative de la constante diélectrique des solutions fictives du seul monomère :

$$(2,43)^2 = 4,78 \cdot 0,098 \cdot \frac{(6,83)^2}{(4,28)^2} \left[0,731 \left[\frac{dD}{dY_M} \right]_0 - 0 \right]$$

soit :

$$\left[\frac{dD}{dY_M} \right]_0 = 6,76$$

On déduit ainsi, pour la constante diélectrique apparente du monomère :

$$D_M' = 2,27 + 6,76 = 9,03$$

La polarité du monomère dépend encore de la nature du solvant apolaire. En solution dans le cyclohexane, la constante diélectrique du monomère de l'acide trichloracétique est de 8,20 et apparaît, comme prévu, plus faible que dans le benzène. Les valeurs du moment dipolaire et de la constante diélectrique fictive déterminées ainsi pour les monomères des acides carboxyliques étudiés figurent dans les sixième et septième colonnes du tableau X.

Il faut maintenant justifier la part du dimère dans l'effet observé ; à cette fin, il est nécessaire de préciser tout d'abord la constante diélectrique propre du dimère (D_D').

Dans certains cas particulièrement favorables, il est possible de l'obtenir de manière directe ; dans d'autres, il faudra procéder par approximations successives ; dans d'autres encore, on ne pourra la déterminer que de manière indirecte.

Grâce aux expressions (III.4) et (III.5) on peut dégager la relation entre la concentration en dimère et la concentration analytique en acide :

$$\frac{X_D}{C_A} = 0,5 + \frac{1}{8 K_D C_A} - 0,5 \sqrt{\frac{1}{2 K_D}} \sqrt{\frac{1}{C_A} + \frac{1}{8 K_D C_A^2}} \quad (\text{III.9})$$

Par substitution dans l'expression (III.7), il vient :

$$\frac{D - D_S}{C_A} + \frac{\epsilon_A (D'_M - D'_D)}{4 K_D C_A} = (D'_D - D_S) \epsilon_A + \epsilon_A (D'_M - D'_D) \cdot \sqrt{\frac{1}{2 K_D}} \sqrt{\frac{1}{C_A} + \frac{1}{8 K_D C_A^2}} \quad (\text{III. 10})$$

Pour les concentrations en acide supérieures à $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol. l^{-1} et des constantes de dimérisation de l'ordre de 10^3 mol. l^{-1} , ou plus, les termes contenant au dénominateur le produit de la constante de dimérisation par la concentration analytique sont négligeables en première approximation. L'équation précédente se réduit alors à :

$$\frac{D - D_S}{C_A} = (D'_D - D_S) \epsilon_A + \epsilon_A (D'_M - D'_D) \sqrt{\frac{1}{2 K_D}} \sqrt{\frac{1}{C_A}} \quad (\text{III. 11})$$

Cette relation simplifiée prévoit, dans ses limites de validité, une variation linéaire du rapport figurant au premier membre en fonction de l'inverse de la racine carrée de la concentration analytique en acide. Elle se trouve justifiée de manière très satisfaisante pour les acides acétiques et halo-acétiques en solution dans le cyclohexane (figures III-45, b).

D'après la relation précédente, la constante diélectrique propre du dimère se déduit de l'ordonnée à l'origine, et, comme on connaît déjà la constante diélectrique du monomère, on déduit la constante de dimérisation de la pente. Toutefois, lorsque la constante de dimérisation est comprise entre 300 et 2 000 mol l^{-1} , il faut, pour en serrer la valeur, procéder par approximations successives.

Ainsi, les résultats expérimentaux enregistrés pour l'acide trichloracétique en solution dans le cyclohexane (tableau VIII A) sont traduits dans les coordonnées de l'expression (III.11) par la courbe 3 de la figure 45 b. De l'ordonnée à l'origine, on déduit une première valeur pour la constante diélectrique du dimère :

$$\text{ordonnée} = 0,050 = (D'_D - D_S) \epsilon_A = (D'_D - 2,02) 0,098$$

d'où :

$$D_D' = 2,52$$

Grâce à cette valeur et à la constante diélectrique du monomère ($D_M' = 8,20$) obtenue par la méthode indiquée précédemment, on dégage de la pente de la droite la valeur de la constante de dimérisation :

$$U_A (D_M' - D_D') \sqrt{\frac{1}{2 K_D}} = 0,098 (8,20 - 2,52) \sqrt{\frac{1}{2 K_D}} = 0,0090$$

d'où :

$$K_D = 1\,900.$$

Avec ces valeurs provisoires, on poursuit le calcul grâce à la relation générale (III.10). Traduits dans les coordonnées de cette expression, les résultats expérimentaux définissent une nouvelle droite dont l'ordonnée et la pente fournissent un nouveau système de valeurs pour la constante diélectrique du dimère et la constante de dimérisation :

$$D_D' = 2,47 \quad \text{et} \quad K_D = 1\,500$$

Introduites de nouveau dans l'expression générale, ces valeurs donnent une droite qui se confond pratiquement avec la précédente ; elles sont donc définitives ainsi qu'en atteste la bonne stabilité de la constante d'équilibre calculée pour chaque concentration en acide par application des formules (III.4) et (III.7) (tableau VIII).

On peut dès lors préciser aussi le moment dipolaire du dimère grâce à l'équation (C) du tableau IV. Compte tenu des données nécessaires au calcul (tableau X) :

$$U_D = 2 U_A = 0,196 \text{ l} ; n_D^2 = n_A^2 = 2,28 ;$$

$$\left[\frac{dD}{dY_D} \right]_0 = 2,47 - 2,02 = 0,45 ;$$

on obtient pour le moment dipolaire du dimère de l'acide trichloracétique dans le cyclohexane :

$$\mu_D = 0,64 \text{ D}$$

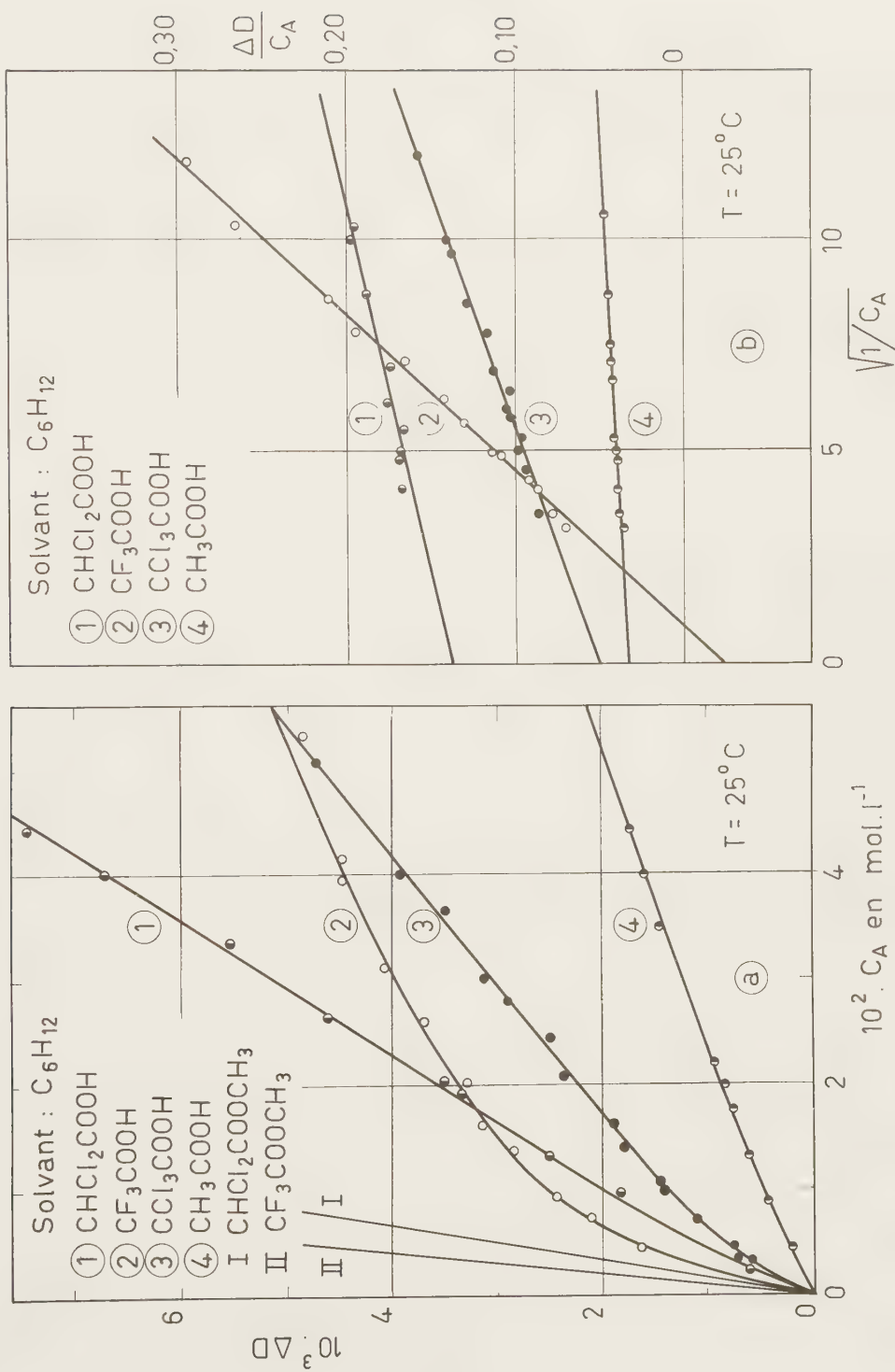


Fig. 45

Les constantes diélectriques et moments dipolaires des dimères de certains acides carboxyliques, déterminés dans le cyclohexane, sont reportés dans le tableau X (colonnes 8 et 9).

Lorsque la constante de dimérisation est inférieure à 100, ce qui est le cas pour les acides halo-acétiques dans le benzène, le calcul par approximations successives exige trop d'étapes et fournit un résultat suspect. Il faut alors préciser la constante diélectrique apparente D_D de manière indirecte. Pour ce faire, on suppose que le moment dipolaire manifesté par le dimère dans un solvant inerte comme le cyclohexane, où la dimérisation de l'acide est poussée et la méthode précédente applicable, se conserve, aux effets de solvation près, dans le milieu utilisé :

$$(\mu_D)_S \cong (\mu_D)_{C_6H_{12}} \quad (III.12)$$

Compte tenu des solvants apolaires envisagés et de la polarité présentée par les dimères des acides carboxyliques, l'influence de la solvation sera d'ailleurs de faible importance. A partir de la valeur du moment dipolaire ainsi obtenue, on calcule, grâce à l'équation (C) (tableau IV), la pente de la droite fixant le comportement diélectrique des solutions fictives du dimère et, par suite, sa constante diélectrique D'_D dans le solvant considéré. Elle est de 2,50 pour l'acide trichloracétique dans le benzène (tableau X). En fait, la procédure adoptée implique que l'on dispose d'un solvant où le soluté se trouve en majeure partie sous forme de dimère. C'est pourquoi elle ne conviendra plus à l'étude de l'autoassociation des alcools dont les équilibres s'avèrent, dans les solvants inertes, moins avancés que la dimérisation des acides carboxyliques.

Connaissant les constantes diélectriques D'_M et D'_D , on dispose des éléments pour calculer la concentration en dimère suivant la relation (III.7). Par bilan, on obtient alors la concentration en monomère et grâce à l'expression (III.4) la constante d'équilibre K_D . Ces calculs sont présentés pour un certain nombre d'acides carboxyliques en solution apolaire dans les tableaux VIII et IX et résumés dans le tableau X. On constate que les constantes de dimérisation déterminées de la sorte présentent, pour la série des mesures à concentration en acide variable, une stabilité acceptable qui confirme la stoechiométrie adoptée pour l'autoassociation. Dans le cas de l'acide trichloracétique en solution

dans le benzène, la valeur moyenne de la constante de dimérisation est de $7,0 \text{ l. mol.}^{-1}$. On peut remarquer, notamment pour l'acide acétique qui a fait l'objet de nombreuses études, que ces valeurs s'accordent de manière satisfaisante avec celles obtenues par d'autres auteurs (105, 129) sur la base de méthodes diverses : cryoscopie (9, 130), enthalpie de mélange (131), spectrophotométrie infrarouge (134), études cinétiques (135) etc...

On notera encore que les constantes de dimérisation obtenues pour la série des acides carboxyliques dans le benzène (tableau X) sont en excellente corrélation avec les indices de TAFT σ^* (136) : elles diminuent fortement avec le caractère électroaccepteur du substituant (fig. 46).

Pour un même acide, la constante de dimérisation décroît avec la basicité du solvant apolaire ainsi que l'illustre l'acide trifluoracétique en solution dans des mélanges de benzène et de cyclohexane (tableau X). En attribuant la régression de l'équilibre de dimérisation avec la teneur en composant aromatique à la seule intervention d'un complexe par lien hydrogène entre l'acide et le benzène, on calcule pour cette association une constante de l'ordre de 1 mol^{-1} .

Il est intéressant de noter encore les valeurs obtenues pour le moment dipolaire des dimères. On admet généralement que ceux-ci adoptent une forme cyclique plane possédant un centre de symétrie (104, 129, 137) :



En vertu de cette structure, ils devraient donc présenter un moment dipolaire nul. C'est effectivement le cas du dimère de l'acide trifluoracétique en solution dans le cyclohexane (tableau X). Par contre, le dimère de l'acide dichloracétique, quant à lui, se caractérise par un moment dipolaire élevé. En effet, la libre rotation des groupements CHCl_2 est alors susceptible de conférer à ce dernier une forme dissymétrique et, partant, une polarité propre. Si l'on suppose le dimère parfaitement plan, le moment dipolaire produit par la libre rotation des groupements extrêmes est donné (54) par la formule :

$$(\mu_D^2)_{\text{cal.}} = \frac{16}{9} (\mu_{\text{C-Cl}}^2 + \mu_{\text{C-H}}^2) + \frac{32}{9} \mu_{\text{C-Cl}} \mu_{\text{C-H}} \quad (\text{III. 13})$$

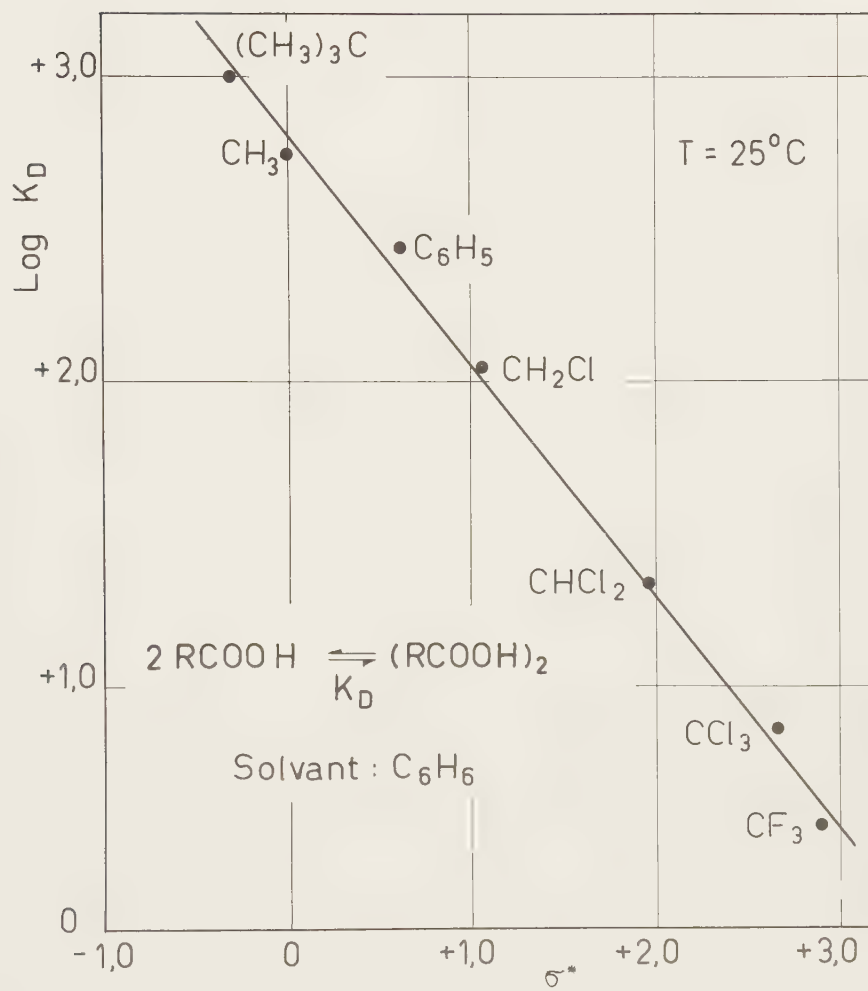


Fig. 46

où $\mu_{\text{C-Cl}}$ et $\mu_{\text{C-H}}$ désignent les moments partiels de liaison. Comme ceux-ci sont difficiles à estimer au sein d'un édifice complexe, nous les traduirons à titre indicatif par les moments de liaison classiques déterminés sur des composés aliphatiques monofonctionnels (54) :

$$\mu_{\text{C-Cl}} \text{ (dans } \text{CHCl}_2\text{)} = 1,10 \text{ D}; \mu_{\text{C-H}} = 0,4 \text{ D}$$

Il vient dès lors :

$$(\mu_{\text{D}})_{\text{cal}} = 2,00 \text{ D contre } (\mu_{\text{D}})_{\text{exp}} = 1,50 \text{ D}$$

De même pour le dimère de l'acide chloracétique, on calcule une valeur de 2,48 à comparer au moment expérimental de 2,16 D. Dans le cas présent, le phénomène de libre rotation semble donc être la cause principale de la polarité présentée par le dimère. On notera cependant que le dimère de l'acide acétique se caractérise aussi par un moment dipolaire : $\mu_{\text{D}} = 0,85 \text{ D}$. Puisque les groupes extrêmes renferment trois liaisons C-H identiques, on doit alors en chercher l'origine dans la structure géométrique et électrique réelle du dimère et aussi dans le fait qu'il peut exister pour une faible part sous forme de dimère ouvert (129).

Le cas des acides carboxyliques souligne les possibilités de la méthode diélectrique dans l'analyse quantitative des associations qui s'établissent en solution diluée. Une fois connu le comportement des solutés considérés individuellement en milieu apolaire, il devient possible, en les engageant conjointement, de déceler leurs interactions mutuelles.

2.2. La complexation entre solutés.

Les mesures diélectriques permettent de dénombrer les divers associés, d'en déterminer la composition, la concentration et la polarité. A cette fin, et parmi les diverses méthodes d'études qu'il est possible d'utiliser (138, 139, 140, 141), nous avons adopté la méthode des variations continues proposée par JOB (143). Elle se fonde sur l'évolution avec la composition du mélange d'une propriété caractéristique de ce dernier qui doit varier linéairement en fonction de la concentration en espèces actives. D'après l'équation (II.23) la constante diélectrique répond effectivement, ainsi que l'avaient avancé à l'époque CHRETIEN et LAURENT (23, 143), à cette condition. Afin de faciliter la compréhension de cette section, nous résumerons brièvement le principe de la méthode des variations continues.

Soient deux constituants, A et B, formant un complexe unique suivant la réaction équilibrée :



Les constituants sont engagés isolément dans un tiers solvant S aux concentrations C_A^0 et C_B^0 . Distinguons par les indices I et II les solutions extrêmes ; la composition du mélange sera fixée par la fraction volumétrique des solutions :

$$Y_I + Y_{II} = 1$$

Lors de la substitution d'une solution par l'autre, la fonction d'excès diélectrique passe par un extremum pour une valeur particulière de la fraction volumétrique $(Y_{II})_{\max}$. Dans le cas des solutions isotoniques, l'abscisse du maximum fixe la stoechiométrie du complexe indépendamment de la valeur de la constante d'équilibre :

$$(Y_{II})_{\max} = \frac{n}{n+m}; (C_A^0 = C_B^0) \quad (\text{III. 14})$$

Par contre, à partir des solutions où les composantes interviennent à des teneurs différentes, l'abscisse du maximum de la fonction d'excès permet d'atteindre la concentration en complexe grâce à la formule :

$$(X_{AB})_{\max} = \frac{C_A^0 C_B^0 \left[n - (n+m) (Y_{II})_{\max} \right]}{nm (C_B^0 - C_A^0)} \quad (C_A^0 \neq C_B^0) \quad (\text{III. 15})$$

et, ainsi, la constante d'équilibre.

La méthode des variations continues permet donc l'étude de complexes dont on ne connaît pas a priori la composition, ni la constante d'équilibre. Elle suppose toutefois que les solutés ne fournissent qu'un seul complexe mixte de stoechiométrie définie et elle ne s'applique plus de manière immédiate lorsqu'ils donnent lieu à l'autoassociation ou lorsqu'ils produisent plusieurs complexes de stoechiométries différentes ;

l'analyse du phénomène peut alors se révéler très laborieuse. Afin de graduer les difficultés rencontrées dans l'interprétation des résultats, les exemples seront présentés par ordre de complexité croissante.

2.21. Etude d'un équilibre de complexation unique.

Nous illustrerons l'intervention d'un complexe unique par l'étude diélectrique de l'association entre la pyridine et l'iode. On sait, en effet, que les amines tertiaires donnent avec l'iode des complexes de transfert de charges caractérisés par une bande d'absorption ultraviolette intense (97, 144) et une polarité élevée (145).

Engagés isolément dans le benzène, la pyridine et l'iode se comportent de manière régulière ; la constante diélectrique de leurs solutions diluées croît linéairement avec la concentration en soluté (figure 14, courbe 6 et figure 29, courbe 2). Ces composés ne manifestent donc pas d'autoassociation notable.

Il ressort des données du tableau XI et de la figure 47 que lorsque l'on mélange deux solutions (I et II) contenant l'une l'iode (A), l'autre la pyridine (B) à une même concentration ($C_A^0 = C_B^0 = 0,10 \text{ mol.l}^{-1}$), on voit la constante diélectrique s'élever au-delà de la valeur que laisserait prévoir la simple additivité :

$$D_{\text{exp}} > D_I (I - Y_{II}) + D_{II} Y_{II} = D_{\text{th}}$$

Cet écart indique qu'il se produit un complexe dont la polarité est supérieure à celle de ses constituants :

$$\mu_{AB}^2 > \mu_A^2 + \mu_B^2$$

Dans le cas considéré relatif à la substitution entre solutions isotoniques, l'écart est maximum pour le mélange où les constituants sont présents à même concentration (courbe 1, figure 47) ; c'est l'indication de l'intervention d'un complexe un-un : $C_5H_5N.I_2$. La position du maximum de la fonction d'excès fixe sur l'axe des abscisses la composition du complexe.

La forme de la courbe est déterminée par la valeur de la constante d'association K_{AB} . Pour une valeur infinie de la constante d'association, elle se réduirait à une ligne brisée.

On pourrait obtenir une première valeur de la constante d'équilibre en identifiant, moyennant un changement d'échelle, la courbe expérimentale avec la courbe correspondante d'un réseau calculé.

On peut la définir avec plus de sûreté en réalisant, suivant la méthode des variations continues, la substitution entre deux solutions où les constituants interviennent isolément à des concentrations différentes (solutions non isotoniques). Le tableau XI présente les résultats obtenus dans les deux séries de mesures :

$$4 C_{I_2}^{\circ} = C_{Py}^{\circ} \quad \text{et} \quad C_{I_2}^{\circ} = 2 C_{Py}^{\circ}$$

Ils sont traduits par les courbes 2 et 3 de la figure 47.

D'après la relation de JOB (III.15), la concentration en complexe correspondant au maximum de la fonction d'excès est donnée, dans le cas d'un complexe un-un, par :

$$(X_{AB})_{\max} = \frac{C_A^{\circ} C_B^{\circ} [(Y_{II})_{\max} - 1]}{C_A^{\circ} - C_B^{\circ}} \quad (\text{III. 16})$$

Connaissant la concentration en complexe, on détermine la constante d'équilibre par la méthode des bilans.

Pour illustrer le calcul, considérons la courbe 2 de la figure 47 :

$$C_A^{\circ} = C_{I_2}^{\circ} = 0,05 \text{ mol.l}^{-1} \quad \text{et} \quad C_B^{\circ} = C_{Py}^{\circ} = 0,20 \text{ mol.l}^{-1}$$

Le maximum de la fonction d'excès correspond à un taux de substitution :

$$Y_{II} = 0,31$$

Par application de la formule (III.16) on calcule, pour la concentration du complexe au maximum :

$$(X_{AB})_{\max} = \frac{0,05 \cdot 0,20 (2 \cdot 0,31 - 1)}{0,05 - 0,20} = 0,0254$$

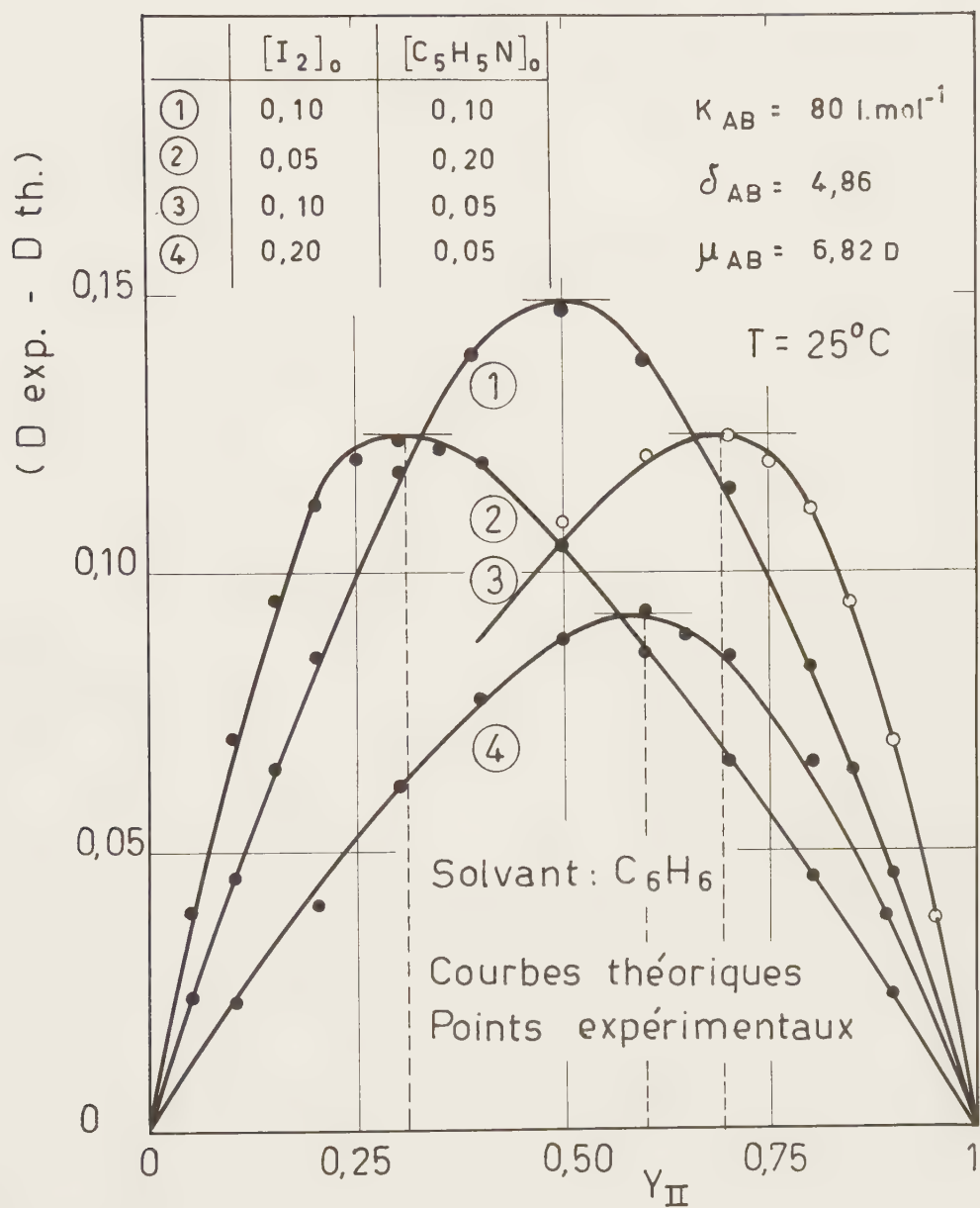


Fig . 47

Il vient donc pour la constante d'association :

$$K_{AB} = \frac{0,0254}{(0,05 \cdot 0,69 - 0,0254)(0,20 \cdot 0,31 - 0,0254)} = 76 \text{ mol.}^{-1} \cdot \text{l.}$$

Afin d'affirmer la valeur de la constante d'association, il est indiqué de l'appuyer sur l'ensemble des données expérimentales. Pour ce faire, on doit disposer de la traduction mathématique des courbes de fonctions diélectriques d'excès.

Si les deux constituants se maintenaient sous forme monomoléculaire, la constante diélectrique s'écrirait :

$$D_{th} = D_S C_S U_S + D_A' C_A^{\circ} (1 - Y_{II}) U_A + D_B' C_B^{\circ} Y_{II} U_B \quad (\text{III. 17})$$

où D_A' et D_B' sont les constantes diélectriques apparentes de l'iode et de la pyridine dans le benzène.

Lorsque les solutés donnent naissance à un complexe, ils se présentent au total sous trois formes, dont les concentrations ne sont plus connues a priori, et la constante diélectrique enregistrée se traduit formellement par :

$$D_{exp} = D_S C_S U_S + D_A' X_A U_A + D_B' X_B U_B + D_{AB}' X_{AB} U_{AB} \quad (\text{III. 18})$$

Etant donné l'expression précédente et les équations de bilan :

$$C_A^{\circ} (1 - Y_{II}) = X_A + X_{AB}$$

$$C_B^{\circ} Y_{II} = X_B + X_{AB} \quad (\text{III. 19})$$

La fonction d'excès s'écrit :

$$\Delta D = D_{exp} - D_{th} = (D_{AB}' U_{AB} - D_A' U_A - D_B' U_B) X_{AB} \quad (\text{III. 20})$$

ou encore :

$$\Delta D = \delta_{AB} X_{AB} \quad (\text{III. 21})$$

avec :

$$\delta_{AB} = (D_{AB}' U_{AB} - D_A' U_A - D_B' U_B) \quad (\text{III. 22})$$

La fonction d'excès est donc directement reliée à la concentration en complexe. Si l'on connaît cette dernière, on peut donc préciser le coefficient de proportionnalité δ_{AB} . Pour le mélange qui correspond au maximum de la courbe 2, on obtient ainsi :

$$0,124 = \delta_{AB} \cdot 0,0254 \text{ soit } \delta_{AB} = 4,86$$

Ce calcul fournit une première valeur pour le coefficient de proportionnalité, et l'on peut dès lors déterminer la constante d'association pour les autres mélanges. Ainsi, la fonction d'excès au maximum de la courbe relative au mélange stoechiométrique donne :

$$\frac{\Delta D}{\delta_{AB}} = \frac{0,148}{4,86} = 0,0304 = X_{AB}$$

d'où :

$$K_{AB} = \frac{0,0304}{(0,10 \cdot 0,5 - 0,0304)^2} = 79 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l.}$$

Par comparaison avec les autres résultats expérimentaux, on resserre progressivement la valeur du coefficient de proportionnalité et de la constante d'association.

Il importe de couvrir un domaine de concentrations relatives et absolues assez large afin de s'assurer qu'il ne se produit pas dans le milieu des complexes de stoechiométrie différente. L'ensemble des résultats sur le système iode-pyridine donne pour la constante d'équilibre : $80 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l.}$ (25°C). C'est avec cette valeur qu'ont été calculées les fonctions d'excès $(\Delta D)_{\text{calc}}$ dans le tableau XI, ainsi que les courbes de la figure 47 ; elles s'accordent de manière parfaite avec les résultats expérimentaux.

On notera que la série des mesures effectuées avec la solution riche en iode ($0,20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) est incomplète ; elle se trouve limitée par la solubilité de l'iode dans le milieu. On remarque cependant que le maximum de la courbe se situe en position rigoureusement symétrique par rapport à celui du mélange complémentaire (courbe 2).

Il est significatif aussi que les deux maximums aient même hauteur. Cette identité constitue un contrôle particulièrement sévère de la cohérence des résultats. En effet, le complexe intervenant à la même concen-

tration dans les deux systèmes symétriques doit apporter la même contribution à la fonction d'excès.

Dans les systèmes où n'intervient qu'un seul complexe, il est possible, après en avoir déterminé la stoechiométrie et la constante de formation, d'en préciser aussi le moment dipolaire propre.

Dans le cas du complexe iode-pyridine, le coefficient de proportionnalité δ_{AB} prend la valeur :

$$\delta_{AB} = (D'_{AB} \mathcal{U}_{AB} - D'_A \mathcal{U}_A - D'_B \mathcal{U}_B) = 4,86$$

Etant donné les volumes molaires de la pyridine et de l'iode :

$$\mathcal{U}_B = 0,081 \text{ et } \mathcal{U}_A = 0,062 \text{ l}$$

ainsi que les constantes diélectriques apparentes de ces solutés (figures 14 et 29):

$$D'_B = 9,78 \text{ et } D'_A = 4,56$$

il vient pour la contribution propre du complexe :

$$D'_{AB} \mathcal{U}_{AB} = 4,86 + 9,78 \cdot 0,081 + 4,56 \cdot 0,062 = 5,94$$

En considérant le volume molaire du complexe comme équivalent à la somme de ceux de ses constituants :

$$\mathcal{U}_{AB} = 0,081 + 0,062 = 0,143$$

on trouve, pour la constante diélectrique apparente du complexe à l'état pur :

$$D'_{AB} = 41,50$$

La pente de la droite représentant l'accroissement de la constante diélectrique de la solution, si le complexe intervenait seul dans le benzène, serait :

$$\frac{D'_{AB} - D_S}{C_{AB} \mathcal{U}_{AB}} = 41,5 - 2,27 = 39,23 = \left[\frac{dD}{dY_{AB}} \right]_0 ; (C_{AB} \mathcal{U}_{AB} = 1)$$

Comme on connaît l'indice de réfraction de la pyridine :

$$n_B^2 = 2,38$$

et que l'on peut estimer celui de l'iode sur la base de son comportement diélectrique dans un solvant inerte tel que le cyclohexane (figure 29, courbe 1), ou encore par référence à la réfraction atomique de l'iode dans divers solvants organiques (146) :

$$n_A^2 \cong 3,0$$

on calcule celui du complexe sur la base de la simple additivité :

$$n_{AB}^2 = n_A^2 \frac{v_A}{v_A + v_B} + n_B^2 \frac{v_B}{v_A + v_B}$$

$$n_{AB}^2 = 3,0 \frac{0,062}{0,143} + 2,38 \frac{0,081}{0,143} = 2,65$$

On dispose dès lors de tous les éléments pour calculer, grâce à l'expression (C) du tableau IV, le moment dipolaire du complexe :

$$\mu_{AB}^2 = 4,78 \cdot 0,143 \frac{(7,20)^2}{(4,65)^2} \cdot \left[0,731 \cdot 39,23 - \frac{4,50 \cdot 0,38}{7,20} \right]$$

soit :

$$\mu_{AB}^2 = 46,5 \quad \text{ou} \quad \mu_{AB} = 6,82 \text{ D}$$

L'analyse du phénomène devient plus délicate lorsqu'il se superpose à l'équilibre de complexation une autoassociation des solutés ; dans l'étude d'un tel système, il est indiqué, pour sérier les difficultés, de procéder tout d'abord au traitement des équilibres d'autoassociation de chacun des composants engagés indépendamment l'un de l'autre. Afin d'illustrer de manière complète la méthode de résolution, nous ferons notamment appel aux complexes intervenant entre un soluté hydroxylé et un composé aprotique basique.

2.22. Etude d'un équilibre de complexation perturbé par la dimérisation des solutés.

Ainsi que nous l'avons montré dans une section précédente, les mesures diélectriques nous ont permis de préciser la constante d'équilibre K_D régissant la dimérisation des acides carboxyliques au sein de divers solvants apolaires.

Dans l'action des acides carboxyliques (A) sur des composés basiques non autoassociés (C) le partage des réactifs entre les diverses formes libres et associées est donc fixé, dans l'hypothèse où il n'intervient qu'un seul équilibre de complexation, par une constante de dimérisation K_D déjà précisée et une constante de complexation K_C qui reste à déterminer. Pour mettre en évidence l'association mixte, il est encore indiqué, dans le cas présent, d'opérer suivant la méthode des variations continues en substituant progressivement l'une à l'autre deux solutions où les constituants du complexe interviennent isolément :

solution I : (S + C) ; solution II : (S + A)

Les résultats obtenus avec une solution d'acétone (C) et une solution d'acide trichloracétique (A) dans le cyclohexane (S) sont présentés dans la figure 48a. L'apparition d'un maximum très marqué dans deux de ces courbes est une indication nette de l'interaction entre les solutés.

La constante diélectrique de la solution I, où l'acétone intervient sous forme de monomère, est donnée par :

$$D_I = D_S + (D_C' - D_S) C_C^{\circ} U_C \quad (\text{III. 23})$$

L'acide se présente sous deux formes dont on peut préciser les concentrations ($\bar{C}_M$ et $\bar{C}_D$) puisque l'on connaît la constante de dimérisation par les études antérieures ; la constante diélectrique de la solution II est alors donnée par :

$$D_{II} = D_S + (D_M' - D_S) \bar{C}_M U_A + 2(D_D' - D_S) \bar{C}_D U_A \quad (\text{III. 24})$$

Dans le cas idéal, où les diverses formes des solutés seraient indépendantes, la constante diélectrique des solutions intermédiaires serait :

$$D_{th} = D_I(1 - Y_{II}) + D_{II}Y_{II}$$

En réalité, les solutés réagissent et la constante diélectrique résulte de la contribution des diverses formes, initiales et actuelles, dont les concentrations ne sont plus connues :

$$D_{\text{exp}} = D_S C_S \epsilon_S + D'_C X_C \epsilon_C + D'_{CM} X_{CM} \epsilon_{CM} + D'_M X_M \epsilon_A + 2 D'_D X_D \epsilon_A \quad (\text{III. 25})$$

Compte tenu des relations de bilan :

$$\begin{aligned} C_C^0 (1 - Y_{II}) &= X_C + X_{CM} \\ C_A^0 Y_{II} &= X_M + 2 X_D + X_{CM} \\ C_S \epsilon_S &= 1 - C_A^0 \epsilon_A Y_{II} - C_C^0 \epsilon_C (1 - Y_{II}) \end{aligned} \quad (\text{III. 26})$$

il vient :

$$\begin{aligned} \Delta D = D_{\text{exp}} - D_{\text{th}} &= (D'_{CM} \epsilon_{CM} - D'_C \epsilon_C - D'_M \epsilon_A) X_{CM} + 2 (D'_M - D'_D) \epsilon_A \cdot \\ &\quad \cdot (\bar{C}_D Y_{II} - X_D) \end{aligned} \quad (\text{III. 27})$$

que l'on peut écrire :

$$\Delta D = \delta_{CM} X_{CM} + \delta_D (\bar{C}_D Y_{II} - X_D)$$

Les résultats $D - Y_{II}$ de la figure 48 a sont traduits à l'aide de ces nouvelles coordonnées $\Delta D - Y_{II}$ dans la figure 48 b.

Les courbes présentent une grande analogie avec celles qui ont été obtenues pour le système pyridine-iode (figure 47) ; elles révèlent nettement l'intervention d'un complexe mixte un-un, dont l'effet sur la constante diélectrique est traduit par le premier terme de l'expression précédente. Les courbes y sont cependant quelque peu déformées en raison de la régression concomitante de la dimérisation dont l'effet est représenté par le second terme.

Cette expression comporte deux inconnues : le facteur de proportionnalité δ_{CM} , qui y apparaît explicitement, et la constante d'association K_{CM} qui intervient implicitement comme lien entre la concentra-

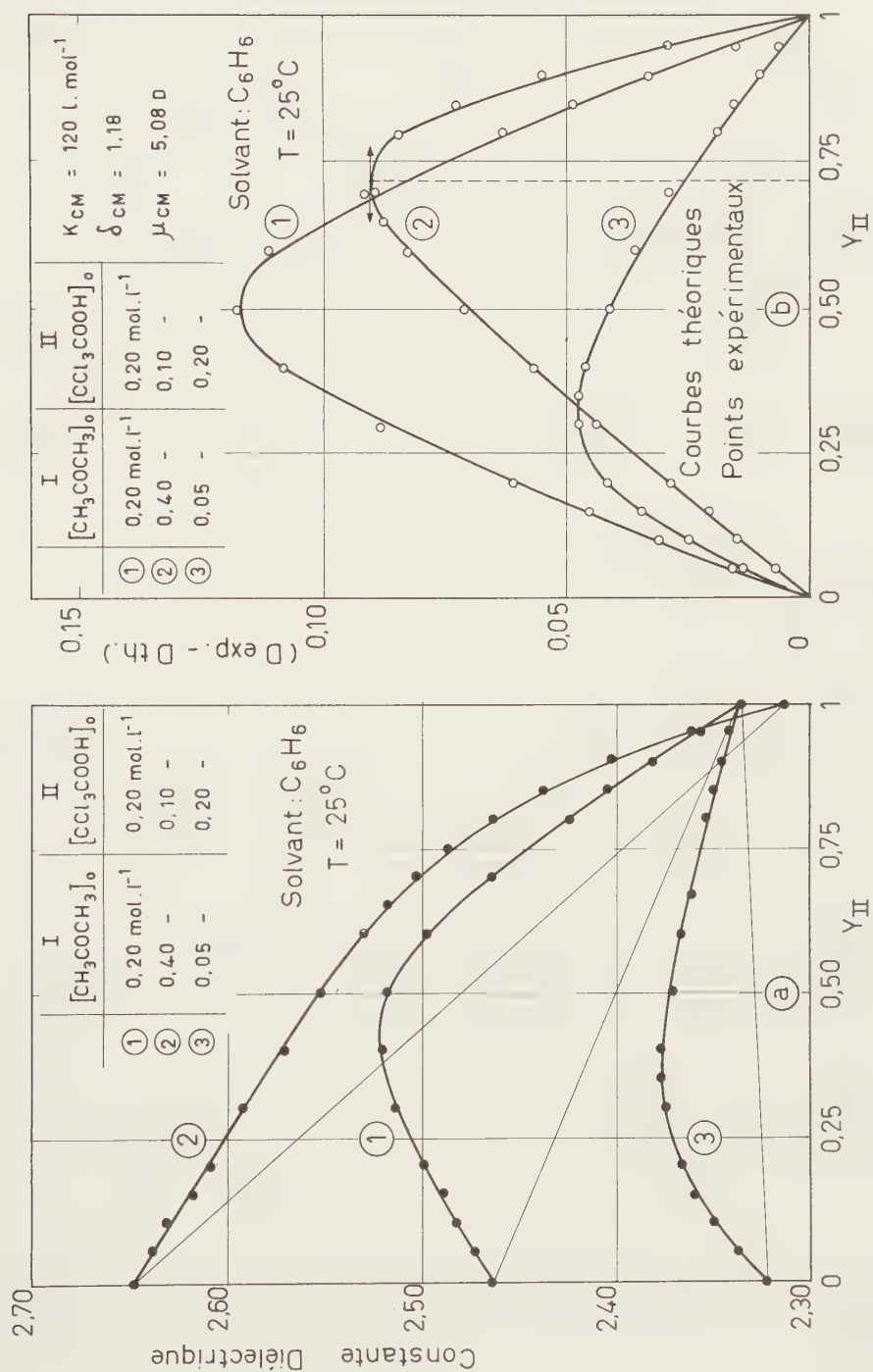


Fig . 48

tion en complexe et celle de ses constituants. Les autres grandeurs sont connues par les études antérieures sur l'acétone (figure 14) et sur l'acide carboxylique. Pour préciser les deux paramètres inconnus, il faudra comme on ne dispose que d'une équation, procéder par approximations successives.

Avant d'illustrer le calcul par un exemple, il est utile, vu sa longueur, d'en indiquer sommairement les étapes.

Assimilant provisoirement le cas à celui d'un complexe un-un, on déduit de la position du maximum d'une courbe dissymétrique une première valeur pour la constante d'association K_{CM} .

On dispose alors des données nécessaires pour préciser les concentrations des formes de l'acide. Des relations de bilan (III.26) on déduit en effet une équation où la concentration en monomère est la seule inconnue :

$$C_A^{\circ} Y_{II} = [M] + 2 [D] + [CM]$$

$$C_A^{\circ} Y_{II} = X_M + 2 K_D X_M^2 + K_{CM} X_M \frac{C_C^{\circ} (1 - Y_{II})}{1 + K_{CM} X_M} \quad (III.28)$$

Grâce à une seconde donnée expérimentale, la valeur de la fonction d'excès pour le mélange équimolaire par exemple, on calcule l'effet propre du complexe δ_{CM} (formule III.27).

Avec cette valeur du facteur δ_{CM} on calcule la fonction d'excès pour un point expérimental judicieusement choisi. L'accord immédiat avec l'expérience serait fortuit ; généralement, on enregistre un écart que l'on réduit progressivement en resserrant la valeur de la constante d'association K_{CM} . La validité de la valeur finale résultera du fait qu'elle permet, avec la valeur adoptée pour la constante de dimérisation (K_D), de rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux.

Pour illustrer la méthode, considérons la courbe 2 de la figure 48 b relative à la substitution entre une solution d'acétone à $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ (solution I) et une solution d'acide trichloracétique à $0,10 \text{ mol.l}^{-1}$ (solution II) ; elle présente un maximum pour un taux de substitution de $0,72$.

Dans l'hypothèse d'un complexe un-un unique, la concentration de celui-ci serait donnée par la formule de JOB :

$$(X_{CM})_{\max} = \frac{0,40.0,10.(2,0,72 - 1)}{0,30} = 0,0588$$

Par bilan, on trouve pour l'acétone libre :

$$X_C = 0,40.0,28 - 0,0588 = 0,0532$$

et pour l'acide non engagé dans le complexe :

$$C_A^{\circ} Y_{II} - X_{CM} = X_M + 2 X_D = 0,10.0,72 - 0,0588 = 0,0132$$

Par les études antérieures, connaissant la constante de dimérisation de l'acide trichloracétique :

$$K_D = X_D / X_M^2 = 7 \text{ mol}^{-1}.l$$

on calcule pour la concentration en acide sous forme de monomère :

$$X_M = 0,0114$$

On voit donc que la plus grande partie de l'acide non associé à l'acétone (0,0132) se trouve sous forme de monomère (0,0114) et la valeur fournie pour la constante d'association par ce calcul provisoire constituera déjà une bonne approximation :

$$K_{CM} = \frac{0,0588}{0,0114.0,0532} = 100 \text{ mol}^{-1}.l$$

On pourrait poursuivre le calcul avec cette valeur ; afin de le rendre plus démonstratif, nous adopterons la valeur de 50.

Pour calculer l'effet propre du complexe mixte (δ_{CM}), il faut s'adresser à une seconde donnée expérimentale ; adoptons la mesure relative au mélange équimolaire qui donne un effet maximal ($\Delta D = 0,117$ et $Y_{II} = 0,50$).

Le partage de l'acide dans ce mélange se calcule par l'expression (III.28) :

$$0,2.0,5 = X_M + 2.7,0.X_M^2 + 50 X_M \cdot \frac{0,2 \cdot 0,5}{1 + 50 X_M}$$

C'est une cubique qui, avec un peu de pratique, se résout assez rapidement par approximations successives. Pour le mélange considéré, on trouve :

$$X_M = 0,0290 ; X_D = 0,0059 ; K_{CM} X_M \frac{C_C^0(1-Y_{II})}{1+K_{CM} X_M} = X_{CM} = 0,0592$$

L'effet propre du complexe (δ_{CM}) se calcule à partir de la fonction d'excès suivant l'expression :

$$\Delta D = \delta_{CM} X_{CM} + \delta_D (\bar{C}_D Y_{II} - X_D) = 0,117$$

Pour le déterminer, il faut préciser tout d'abord la concentration du dimère :

$$\delta_D (\bar{C}_D Y_{II} - X_D) = 2(D'_M - D'_D) \mathcal{U}_A (\bar{C}_D Y_{II} - X_D)$$

La concentration en dimère dans la solution II, exempte de cétone, ($\bar{C}_D$), se calcule grâce à la constante de dimérisation adoptée ; les autres grandeurs sont données dans le tableau X :

$$K_D = 7,0 ; \bar{C}_D = 0,0555 ; D'_M = 9,03 ; D'_D = 2,50 ; \mathcal{U}_A = 0,098 ;$$

$$\delta_D (\bar{C}_D Y_{II} - X_D) = 2 \cdot (9,03 - 2,50) \cdot 0,098 (0,0555 \cdot 0,5 - 0,0059) = 0,028$$

Il vient dès lors pour l'effet du complexe mixte :

$$\delta_{CM} = \frac{0,117 - 0,028}{0,0592} = 1,50$$

On dispose maintenant de tous les éléments pour calculer a priori la fonction d'excès en un autre point. Considérons le point proche du maximum en : 0,089 ; 0,70.

On calcule la répartition de l'acide d'après l'expression :

$$0,107 = X_M + 2,7 X_M^2 + 50 X_M \frac{0,403}{1 + 50 X_M}$$

$$X_M = 0,0152 ; \bar{C}_D = 0,0220 ; X_D = 0,0016 ; X_{CM} = 0,0516$$

et ensuite la valeur de la fonction d'excès, d'après la formule (III.27) :

$$\Delta D = 1,50 \cdot 0,0516 + 1,28(0,0154 - 0,0016) = 0,095$$

Cette valeur est à comparer à 0,089.

Le résultat du calcul est trop élevé et la constante de dimérisation est donc sous-estimée. Pour en serrer la valeur probable, adoptons :

$$K_{CM} = 140.$$

Par la marche indiquée, il vient alors :

$$0,117 = \delta_{CM} \cdot 0,0740 + 1,28(0,0278 - 0,0029)$$

d'où :

$$\delta_{CM} = 1,15.$$

On trouve ainsi, pour la fonction d'excès :

$$\Delta D = 1,15 \cdot 0,0616 + 1,28(0,0154 - 0,0004) = 0,090$$

contre 0,089

L'ensemble des résultats expérimentaux s'accorde finalement avec le système :

$$K_{CM} = 120 \text{ mol}^{-1} \cdot l \text{ et } \delta_{CM} = 1,18.$$

C'est avec ces valeurs qu'ont été calculées les courbes de la figure 48 b qui groupent de manière parfaite les résultats expérimentaux.

On peut poursuivre l'étude et déterminer d'abord la constante diélectrique apparente du complexe mixte et ensuite son moment dipolaire.

La constante diélectrique apparente du complexe se déduit de la relation qui définit son effet diélectrique propre :

$$\delta_{CM} = (D'_{CM} \epsilon_{CM} - D'_M \epsilon_A - D'_C \epsilon_C) = 1,18.$$

On peut admettre que le complexe est équivalent en volume à la somme de ses constituants :

$$\epsilon_{CM} = \epsilon_C + \epsilon_A = 0,074 + 0,098 = 0,172$$

Grâce aux valeurs déduites pour les constantes diélectriques fictives du monomère (tableau X) et de l'acétone (figure 14) dans le benzène ($D'_M = 9,03$ et $D'_C = 15,30$), il vient alors :

$$D_{CM}^U = 1,18 + 9,03 \cdot 0,098 + 15,30 \cdot 0,074 = 3,19$$

Dans un mélange idéal fictif de benzène et du complexe, la constante diélectrique se traduirait par une droite de pente :

$$\left[\frac{dD}{dY_{CM}} \right]_0 = 18,55 - 2,27 = 16,28.$$

Grâce à la formule (C) du tableau IV, on déduit alors pour le moment dipolaire du complexe :

$$\mu_{CM} = 5,08 \text{ D}$$

Les tableaux XII et XIII présentent les résultats fournis par l'étude de l'interaction entre un acide carboxylique d'une part et divers solutés basiques d'autre part. Les résultats expérimentaux pour tous ces systèmes sont justiciables de la méthode exposée. C'est ce que confirme le parfait accord des courbes calculées (figure 49) avec les données de l'expérience. On notera encore que les moments dipolaires des complexes mixtes sont dans tous les cas assez élevés, de l'ordre de 5 D (tableau XIII).

Les figures 50 et 51 généralisent l'application de la méthode et confirment la validité des conclusions acquises. La figure 50 compare divers acides de force différente à une même base, l'acétone. Bien que la signification des courbes ne soit pas immédiate, puisque les acides se distinguent par leur degré de dimérisation, ces courbes permettent d'en estimer l'affinité pour le réactif commun.

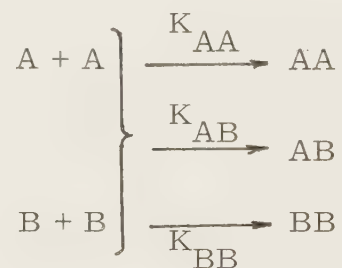
Comme les complexes mixtes présentent des moments dipolaires comparables, la hauteur des maximums en traduit approximativement la concentration relative. Il apparaît ainsi de manière qualitative, mais très nette, que la complexation est d'autant plus poussée que l'acide est plus fort. La progression de l'association se manifeste aussi par le déplacement du maximum qui tend vers la position qu'il devrait occuper dans le cas d'un complexe un-un parfait ; cette position est indiquée par la verticale en pointillé, située à l'extrême droite de la figure 50. Les résultats numériques de l'analyse sont présentés dans le tableau XIII.

Les courbes traduites dans la figure 51 sont d'une interprétation plus directe, puisqu'elles se rapportent à l'interaction de divers esters, qui interviennent sous forme de monomères, avec un même acide, dont la constante de dimérisation est fixe.

On voit la complexation diminuer avec le nombre d'atomes de chlore dans la molécule d'ester ; la basicité de ces termes se réduit donc dans cet ordre.

La courbe en pointillé indique l'évolution de la constante diélectrique résultant de la dilution de l'acide engagé seul dans le benzène. Il se révèle ainsi que l'augmentation de la constante diélectrique est extrêmement faible dans le cas du trichloracétate de méthyle.

Lorsque deux solutés sont susceptibles de se dimériser, le partage des réactifs est alors déterminé par trois constantes d'équilibre. Ainsi, présents dans un même solvant, les acides carboxyliques (A et B) fournissent, outre leurs dimères propres (AA et BB), un dimère mixte (figure 52) :



Grâce à un calcul analogue dans son principe à celui exposé dans le cas où un seul soluté se dimérise, il est possible, connaissant les constantes d'autoassociation K_{AA} et K_{BB} par l'étude des acides isolés, de dégager, des données expérimentales, la constante K_{AB} et le coefficient diélectrique δ_{AB} caractérisant la formation du complexe mixte (9). La figure 52 groupe les résultats expérimentaux pour le couple acide acétique-acide trifluoracétique, et présente les valeurs finales des paramètres et les courbes calculées. Ces résultats s'accordent de manière satisfaisante avec ceux obtenus par mesure des coefficients de partage entre deux phases (9,132) ou spectrophotométrie (147).

On notera que la constante de formation du dimère mixte est supérieure (700) à celles des dimères symétriques (540 et 3, 5) ; le moment dipolaire du premier ($\mu_{AB} = 3,46$ D) est, comme il faut s'y attendre, plus élevé que celui des seconds ($\mu_{AA} = 0,9$ et $\mu_{BB} = 0$ D).

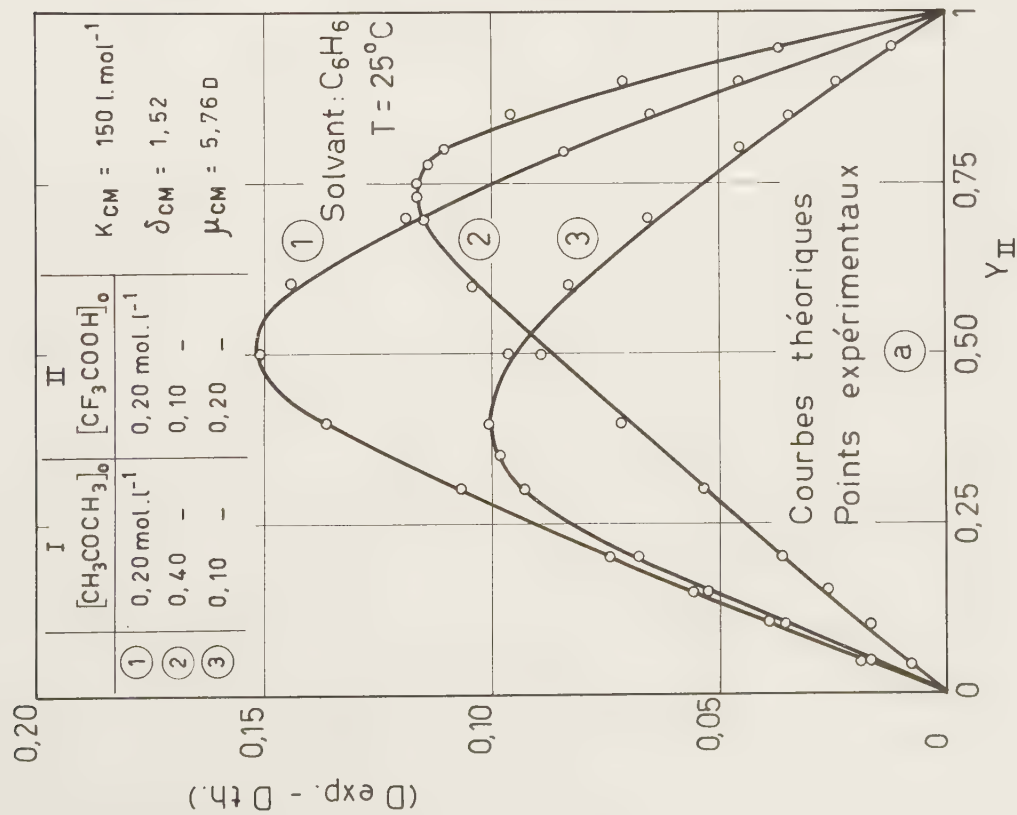


Fig. 49 a

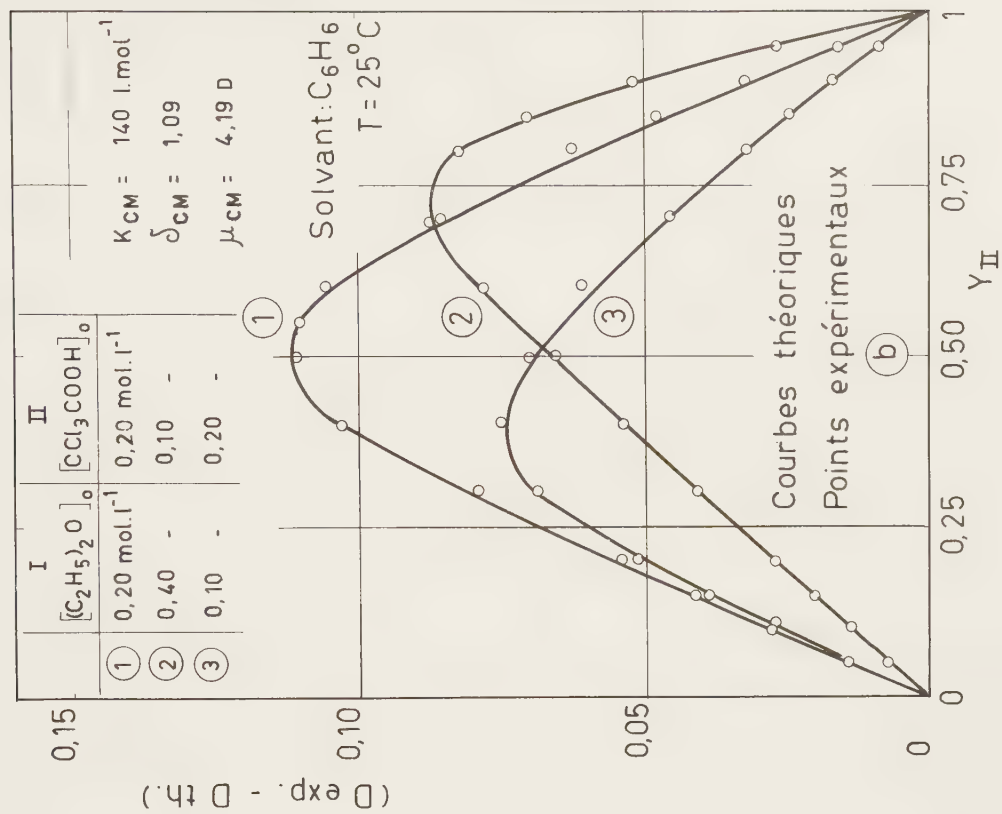


Fig. 49 b

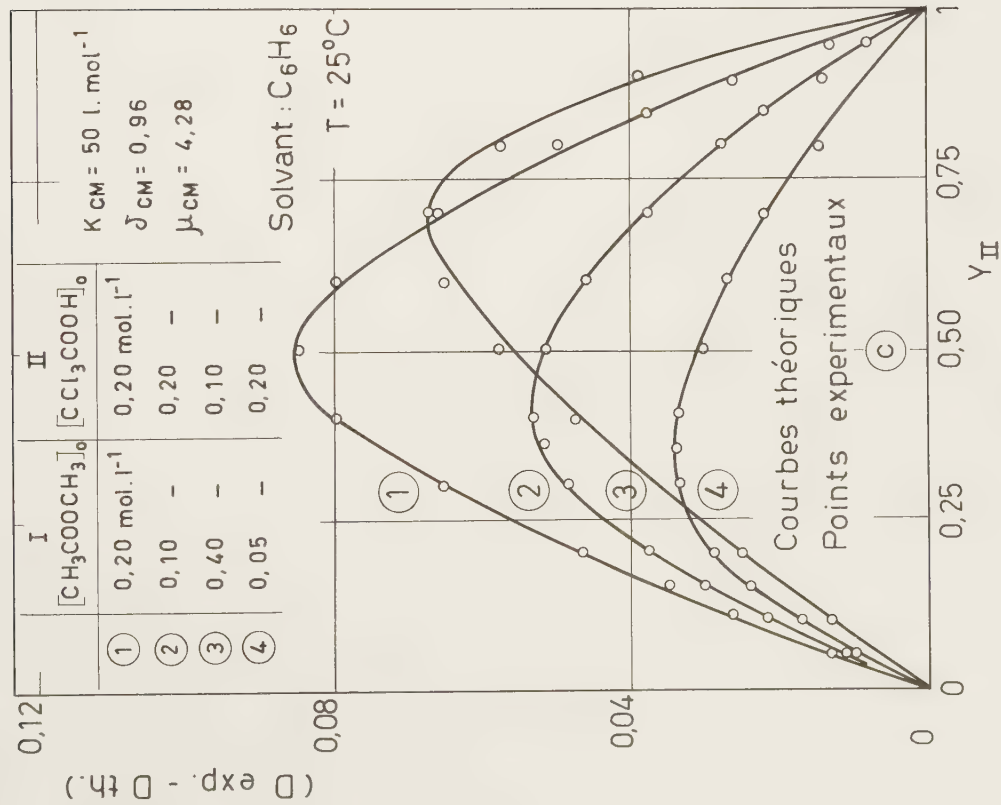


Fig. 49 c

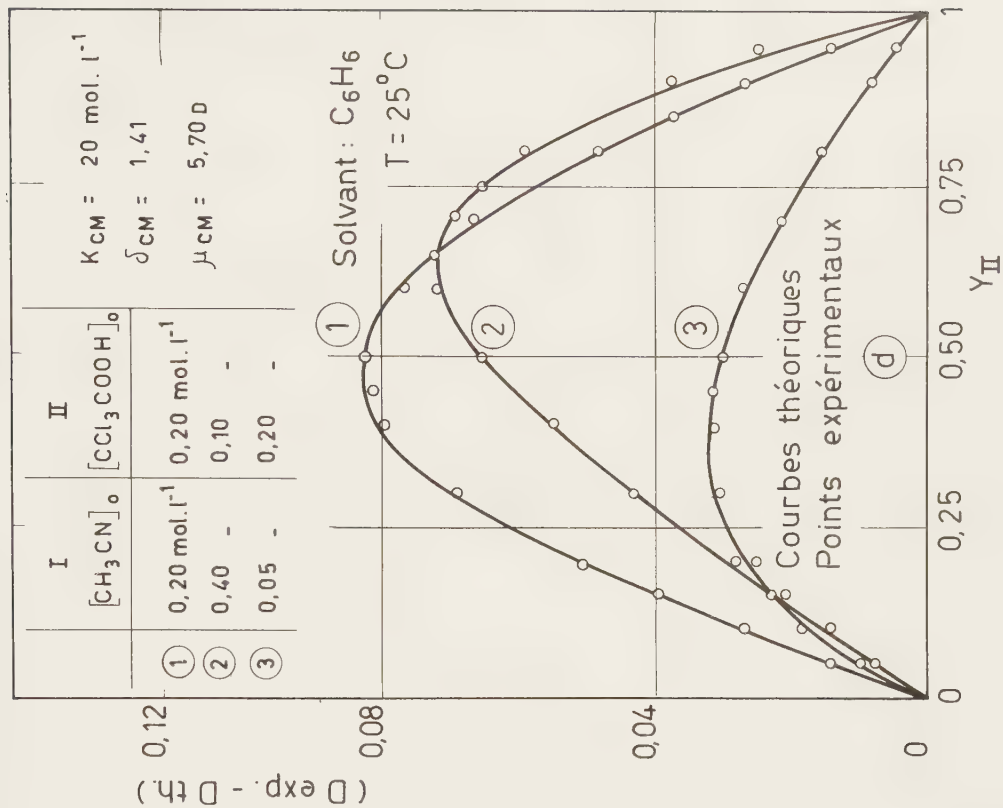


Fig. 49 d

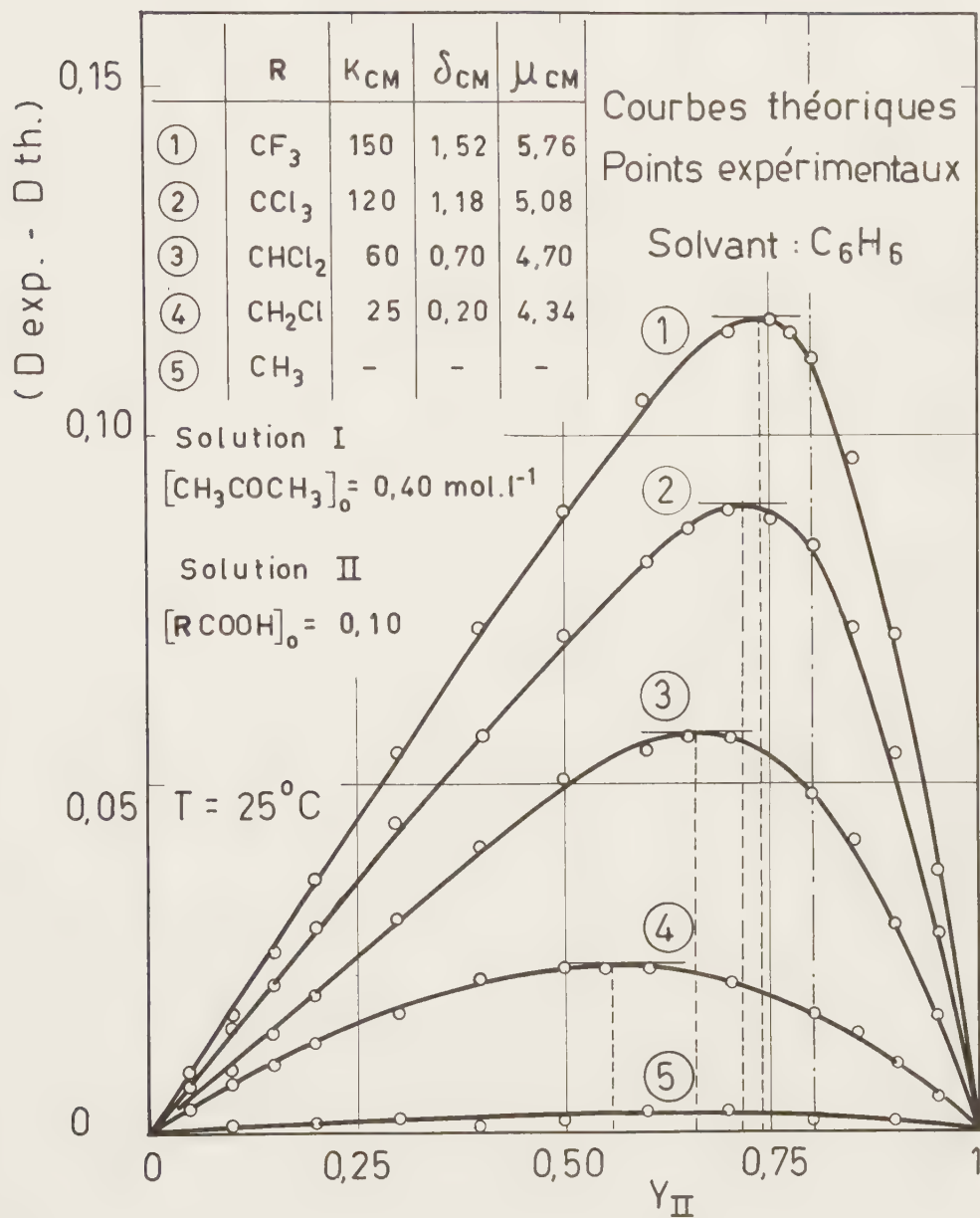


Fig. 50

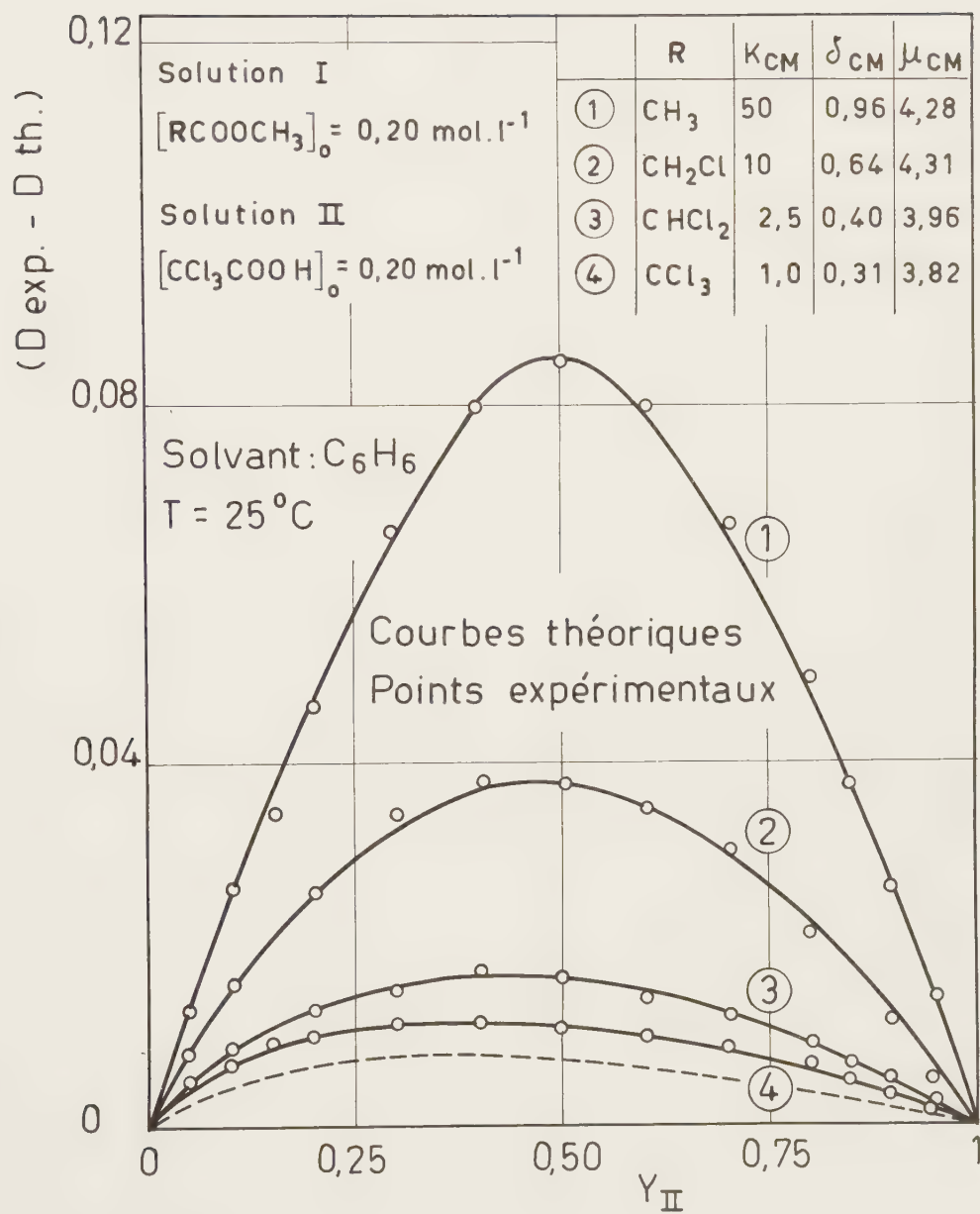


Fig. 51

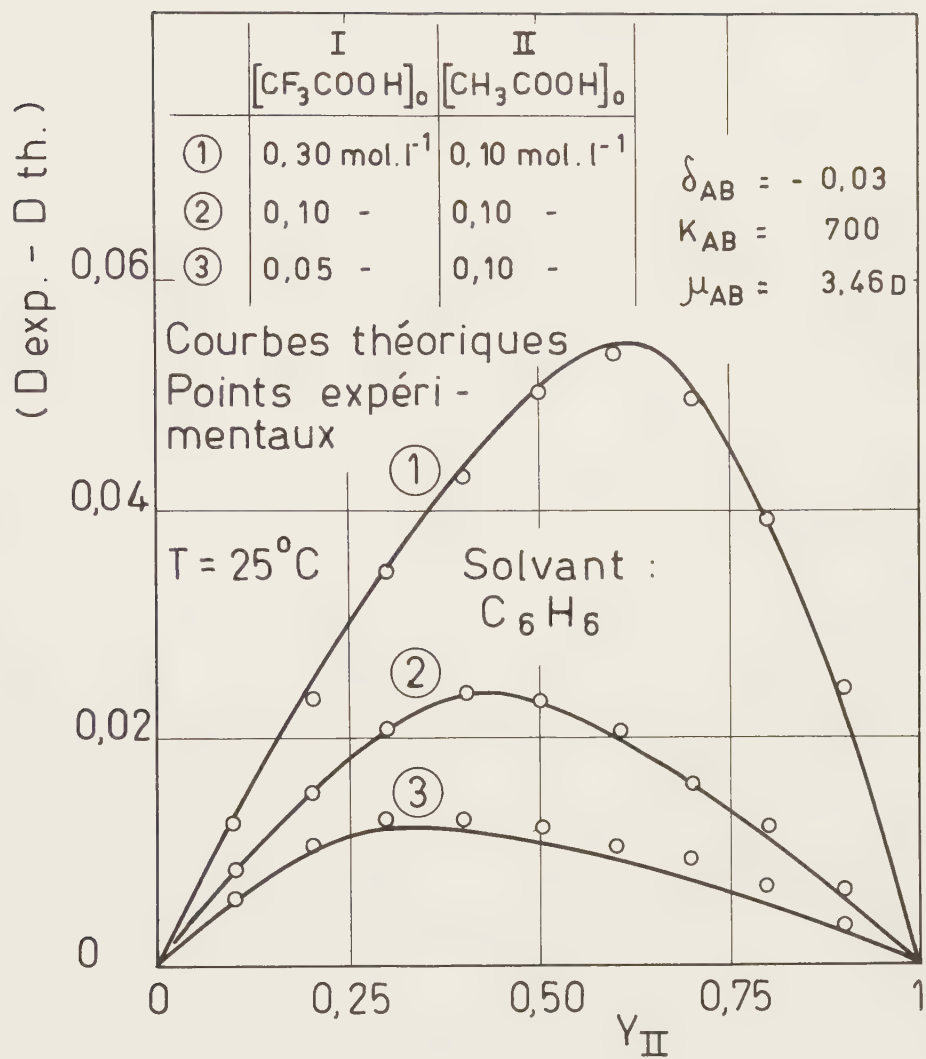


Fig . 52

Pour l'interaction entre l'acide acétique et l'acide trifluoracétique, qui sont aux extrémités opposées dans l'échelle d'acidité des termes considérés, les effets enregistrés sont importants et les résultats quantitatifs. Dans les cas intermédiaires, les effets se réduisent notablement (148) et ne fournissent plus que des renseignements qualitatifs.

Nous avons également repris dans les tableaux XII et XIII divers résultats concernant la complexation du phénol avec des substances organiques à caractère basique. Toutefois, il s'est avéré que certaines de ces interactions ne se limitent pas à la formation du seul complexe un-un, mais conduisent aussi à des associés de teneur en phénol plus élevée (9, 150, 151, 152). Néanmoins, l'intervention de ces derniers demeure négligeable dans la partie du réseau expérimental qui correspond aux solutions présentant un excès notable du second constituant par rapport au phénol. C'est précisément dans ce domaine (tableau XII) qu'ont été déterminés les paramètres qui caractérisent les complexes un-un. Dans la section suivante, nous illustrerons brièvement la mise en évidence des complexes de stoechiométrie supérieure.

2.23. Etude de plusieurs équilibres de complexation consécutifs.

Pour analyser un système où il intervient plusieurs équilibres de complexation du type A_nB , il faut opérer à des concentrations absolues et relatives en soluté différentes de façon à identifier et à caractériser progressivement les associations dans l'ordre de complexité croissante. Certes, en présence d'un large excès du composant B, le complexe AB peut généralement être étudié de manière indépendante suivant diverses procédures (140, 149). La résolution complète du problème à l'aide des mesures diélectriques reste cependant une opération longue et délicate (153) ; nous n'en envisagerons ici que certains aspects en faisant appel plus particulièrement aux complexes phénol-amine.

Le phénol donne lieu à une autoassociation dont la complexité ressort nettement à l'examen du comportement diélectrique de ses solutions dans divers solvants apolaires (figure 42). Celle-ci étant, même dans les solvants les plus inertes, peu avancée, nous nous sommes adressé pour l'étudier quantitativement à la spectrophotométrie infrarouge. Le dosage porte sur la bande d'absorption du vibreur OH qui pour le monomère est située à $3\,560\text{ cm}^{-1}$ dans le benzène. Le coefficient d'extinction est déterminé par application de la loi de BEER-LAMBERT aux solutions très diluées, où le phénol intervient quasi totalement sous forme monomère. Les résultats expérimentaux présentés dans les deux premières colonnes du tableau XIV A sont formellement justiciables d'un traitement

basé sur l'hypothèse de la dimérisation du soluté (colonnes 3, 4 et 5). La constante de dimérisation ainsi obtenue ($K_D = 0,65 \text{ mol.l}^{-1}$ dans le benzène) est en bon accord avec les données de la littérature (154).

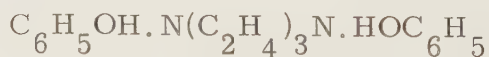
Dans le système pyridine-phénol, les fonctions diélectriques d'excès sont étroitement comparables à celles envisagées dans la section précédente. Dans son ensemble, le réseau des courbes indique l'intervention d'un complexe un-un : $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (figure 53 a).

L'intervention de complexes comportant plus d'une molécule de phénol se manifeste nettement dans le système tri-n-propylamine-phénol, représenté dans la figure 53 b. Dans ce cas, le maximum obtenu avec les solutions isotoniques est nettement déplacé par rapport à l'axe de la figure dans le sens correspondant à un complexe un-deux : $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}-2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Dans ce système, la déformation des courbes par rapport au réseau prévu pour un complexe un-un est telle que le maximum de la courbe 3 est déporté au-delà de l'axe théorique de la figure. Un tel effet est décisif : il est incompatible avec l'hypothèse de l'intervention d'un complexe un-un unique. Les résultats obtenus par spectrophotométrie infrarouge confirment les conclusions issues de l'étude diélectrique. On observe, en effet, aux fortes concentrations en phénol, une dérive importante de la constante d'association K_{AB} calculée dans l'hypothèse d'un complexe un-un (tableau XIV B).

La signification des écarts manifestés par les fonctions diélectriques d'excès n'est pas toujours immédiate. En effet, par leur polarité propre, les complexes de stoechiométries différentes apportent leur contribution à la constante diélectrique résultante : un complexe de forte polarité renflera la courbe dans le domaine où il intervient ; ce serait le cas dans l'exemple précédent. Par contre, un complexe de faible dipôle produirait un fléchissement de la courbe.

Cet effet s'observe nettement dans la figure 53 c relative au couple triéthylénediamine - phénol. On conçoit qu'en raison de sa symétrie le complexe un-deux :



soit peu polaire par compensation. C'est dans le domaine où il intervient en proportion plus importante que la constante diélectrique est particulièrement faible. L'allure des courbes s'accorde avec ces prévisions.

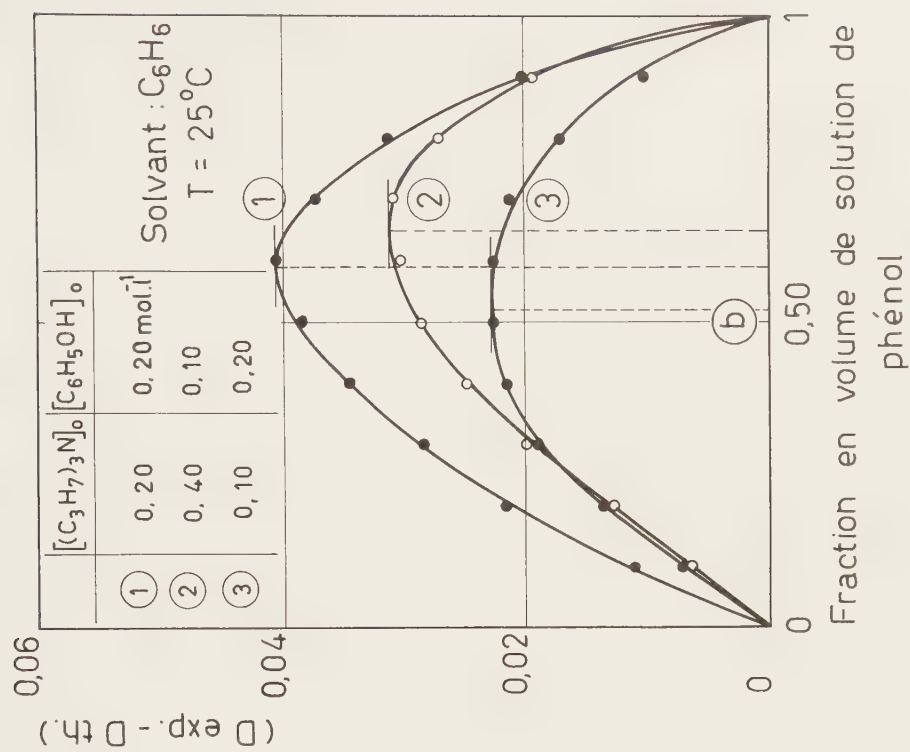


Fig . 53 b

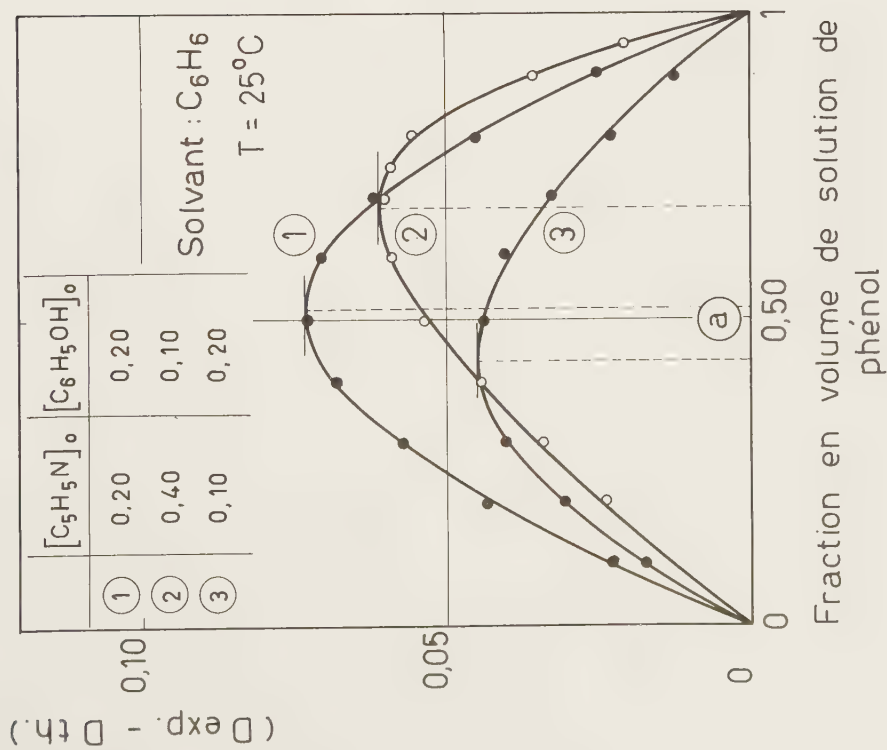


Fig . 53 a

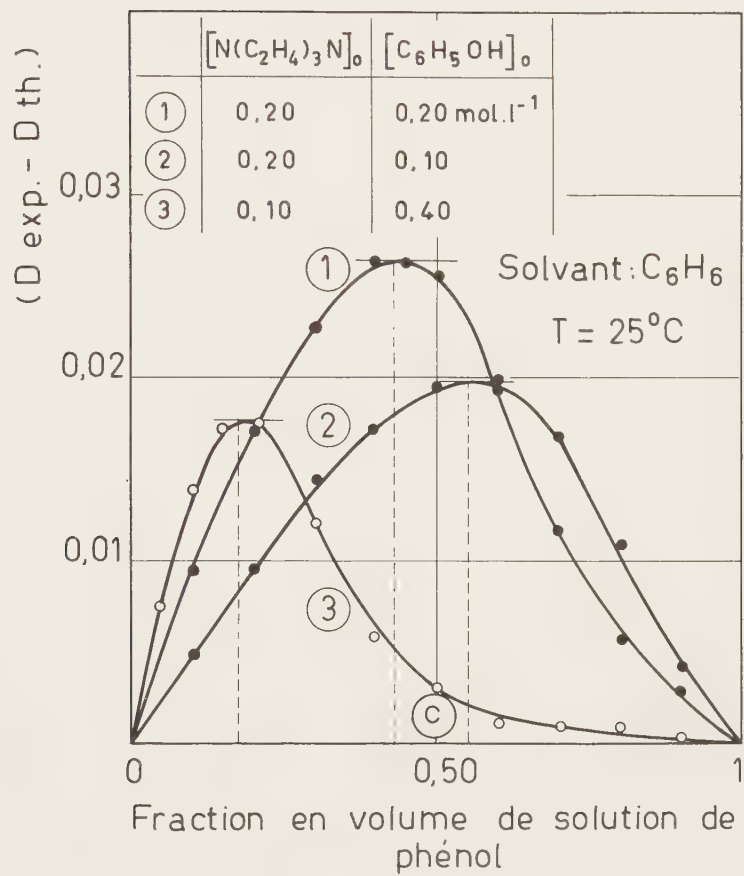
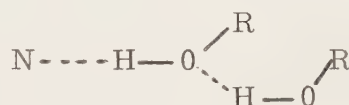


Fig. 53 c

La formation de complexes supérieurs à la stoechiométrie un-un apparaît encore plus nettement dans le système m-nitrophénol - triéthylamine (150). Le solvant apolaire utilisé est constitué par un mélange de benzène et de diéoxane (10% en volume), lequel a pour effet de réprimer l'autoassociation du phénol et de maintenir réactifs et complexes en solution. Dans ce cas, le maximum des courbes de JOB relatives aux solutions isotoniques, qui est fortement déporté vers les mélanges riches en composé hydroxylé, indique de manière indiscutable l'intervention de complexes unissant au moins deux molécules de m-nitrophénol pour une molécule d'amine (figure 54 a). On peut proposer pour le complexe un-deux une structure de la forme (152) :



où la seconde molécule de phénol se fixe par liaison hydrogène sur l'atome d'oxygène de la première déjà liée à l'amine. Il en résulte un affaiblissement de la liaison OH centrale et l'on doit s'attendre à observer, dans des solvants de constante diélectrique plus élevée, une dissociation ionique préférentielle des complexes de stoechiométrie un-deux ou supérieure.

C'est effectivement ce que l'on constate à l'examen des courbes de JOB relatives à la conductivité des solutions de triéthylamine et de m-nitrophénol dans un mélange de benzène et d'acétonitrile ($D = 18$). La courbe se rapportant aux solutions isotoniques (figure 54 b) présente un maximum de conductivité pour une abscisse Y_{II} égale à 0,80 indiquant

ainsi une dissociation ionique prédominante des complexes de stoechiométrie supérieure au un-un dont l'équilibre est éventuellement perturbé par une solvation de l'anion sous l'action des molécules de phénol excédentaires (150, 155). De plus, les courbes afférentes à des solutions extrêmes de concentration symétriques en phénol et en amine, dont les maximum devraient, dans l'hypothèse de la dissociation ionique d'un complexe un-un, se situer à la même hauteur, diffèrent de manière spectaculaire (courbes 1 et 3, figure 54 b). L'excès de phénol par rapport à l'amine favorise donc l'apparition de formes ioniques dans le système envisagé.

Il résulte de cette étude que la mesure de la constante diélectrique des liquides purs et des mélanges permet, par des méthodes d'analyse très simples, de déceler les interactions moléculaires qui s'y produisent et, dans les cas heureux, d'en chiffrer les paramètres.

Pour les solvants purs et les solutions concentrées, la valeur de la constante diélectrique permet de reconnaître s'ils sont réguliers ou idéaux. Les indications qu'elle fournit sur les cas aberrants resteront souvent qualitatives mais elles contribuent parfois à identifier le type d'interaction responsable des écarts.

Pour les solutés polaires engagés en faible concentration dans un solvant apolaire, les renseignements sont quantitatifs. Si l'on considère un soluté pris isolément, on peut décider s'il intervient sous une forme unique, étudier son autoassociation éventuelle, et, s'il se présente comme monomère, apprécier par la valeur de son moment dipolaire apparent, l'intensité de son interaction avec le solvant. Si l'on engage les solutés deux à deux, il sera possible de reconnaître s'ils donnent naissance à un ou plusieurs complexes et d'en préciser alors la stoechiométrie, la constante de formation et le moment dipolaire propre.

On pourrait étendre les mesures aux solvants polaires, mais les variations dans la constante diélectrique résultant de l'interaction des solutés étant très faibles en valeurs relatives, les résultats obtenus seraient bien moins précis.

Ces renseignements ont pour l'analyse cinétique une valeur importante. La mesure de la constante diélectrique peut, en effet, indiquer sous quelle forme se présentent les solutés intervenant comme réactifs, comme catalyseurs, comme inhibiteurs ou comme produits, facilitant ainsi la compréhension de leur rôle cinétique (9).

Par ailleurs, comme les solvants affectent la vitesse de la réaction chimique par leurs propriétés électriques (effet physique) et par leur affinité pour les réactifs (effet chimique), il importe de savoir si les constituants du milieu s'influencent à cet égard. Là encore, les mesures diélectriques rendent de précieux services ; elles ont été utilisées notamment afin de sélectionner les solvants ne donnant pas naissance, seuls ou en mélange, à des interactions spécifiques avec les réactifs utilisés dans l'étude de l'effet physique du milieu sur la réaction chimique ; certains points de cette analyse seront traités dans la dernière partie de cet exposé.

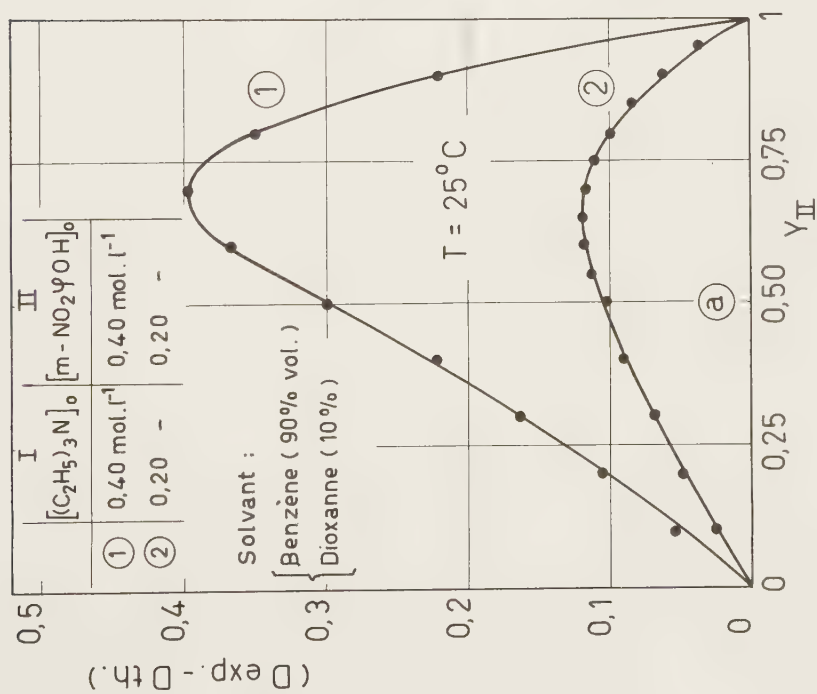
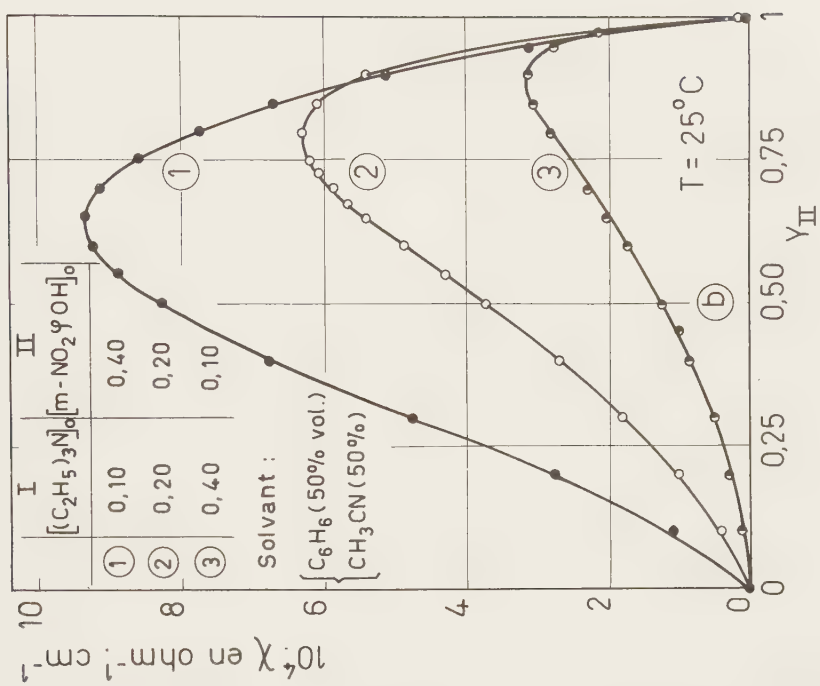


Fig. 54

Chapitre IV

LES EFFETS NON SPECIFIQUES DU MILIEU EN CINETIQUE CHIMIQUE

Les chapitres précédents ont été consacrés à l'examen des propriétés diélectriques macroscopiques de la phase liquide résumées par sa constante diélectrique statique. Dans cette optique nous avons discuté notamment de la relation plus ou moins directe existant entre cette grandeur et les propriétés électriques moléculaires telles que le moment dipolaire et la polarisabilité.

Puisque ces divers paramètres physiques sont à l'origine des forces électriques exercées par le milieu sur les solutés placés en son sein, on est conduit naturellement à en invoquer l'intervention dans l'interprétation des effets cinétiques du solvant sur la réaction chimique.

Par suite, les résultats présentés antérieurement apportent une contribution précieuse à la compréhension des faits cinétiques et permettent d'en conduire l'étude avec fruit.

Les réactions chimiques effectuées en phase liquide subissent de la part du milieu des influences nombreuses et complexes. Ainsi qu'on l'a souvent observé depuis les premiers travaux de MENSCHUTKIN (156), elles se manifestent dans de nombreux cas par de fortes différences dans la vitesse d'une réaction effectuée dans une gamme étendue de solvants (157). C'est ainsi que dans la quaternation de la tri-propylamine par l'iodure de méthyle, la constante de vitesse présente une variation de cinq ordres de grandeur lorsque l'on passe des hydrocarbures aliphatiques saturés au glutaronitrile (15).

Afin d'expliquer les effets cinétiques du milieu, on a tenté de les relier à diverses propriétés physico-chimiques des solutions : indice de réfraction (158), viscosité (159), pression interne (160), coefficients d'activité (10), etc. Dans cette ligne, les travaux les plus importants portent sur l'influence des propriétés électriques du milieu (10, 11, 13). Pour les réactions entre molécules, on a notamment avancé, sur la base de la théorie du complexe activé (13), une relation linéaire entre le logarithme de la constante de vitesse et une fonction hyperbolique de la constante diélectrique issue de l'expression du champ de réaction d'ONSAGER (29) :

$$\log k_D = \log k_o + \text{Cte} \frac{(D - 1)}{2 D + 1} \quad (\text{IV. 1})$$

Hormis quelques cas fortuits (161), ces tentatives, dont le fondement théorique est parfois discutable (Chapitre II), n'ont jamais abouti à des résultats concluants dans l'interprétation des faits expérimentaux. En effet, les diverses interactions qui s'établissent à l'échelle moléculaire et qui se reflètent dans la vitesse de la réaction ne peuvent guère être représentées par une propriété macroscopique unique telle que la constante diélectrique. C'est pourquoi, depuis lors, de nombreux auteurs ont visé à traduire empiriquement l'efficacité des solvants grâce à leur influence sur un phénomène thermodynamique, spectroscopique (échelles Z (4), S (162), E_T (163), X_R (164), G (165), F (166) ...) ou cinétique (échelles X (167), Y (168), Ω (169), $\log k_{ion}$ (170) ...). Toutefois, un certain nombre d'échelles ainsi proposées, notamment en cinétique, sont basées sur des sondes réactionnelles complexes pour lesquelles l'intervention du milieu peut revêtir des formes multiples. Il est donc vain d'espérer dégager une échelle cinétique de l'effet du milieu présentant une validité et une généralité convenable sans en analyser au préalable les divers modes d'action.

Une telle étude a été conduite dans une série de travaux effectués au laboratoire (9), qui ont permis de classer les actions exercées par les solvants sur les réactions chimiques en influences physiques (15, 16), liées aux propriétés électriques des molécules (polarité, polarisabilité), et influences spécifiques qui résultent de la solvation plus ou moins poussée subie par les partenaires de la réaction (17, 18).

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux effets physiques du solvant sur les réactions moléculaires. Ceux-ci ayant déjà fait l'objet de publications antérieures (15), nous centrerons l'exposé sur quelques points précis étudiés de manière approfondie depuis lors. Dans une première section, nous analyserons plus particulièrement les effets conjugués de la polarité et de la polarisabilité du solvant ; puis, dans une seconde section, nous tenterons d'établir la validité de l'échelle cinétique proposée pour chiffrer les effets spécifiques exercés par le milieu.

1. L'ANALYSE DES EFFETS PHYSIQUES DU MILIEU DANS LES REACTIONS MOLECULAIRES

Dans l'étude des effets physiques du milieu, il s'avère indispensable de s'adresser à des réactions ainsi qu'à des solvants pour lesquels les influences plus spécifiques peuvent être négligées en bonne approximation. Les réactions de quaternation des amines tertiaires par divers halogénures ou haloacétates d'alkyle sont à cet égard fort précieuses. Effectuées dans un grand nombre de solvants, ces réactions de substitution nucléophile demeurent d'ordre global égal à deux, soit un par rapport à l'amine et un par rapport à l'halogénure (156, 15, 16). La simplicité de la cinétique et la

constance des ordres sont des indications que les solvants n'altèrent pas la nature de la transformation par les associations ou dissociations qu'ils pourraient faire subir aux réactifs.

De plus, ces réactions où des molécules faiblement polaires donnent naissance à un produit salin présentent une grande susceptibilité aux influences électriques exercées par le milieu. Elles constituent donc des sondes cinétiques bien adaptées à l'analyse des effets du solvant sur l'acte chimique élémentaire.

Au cours de cette étude, il convient également d'exclure l'emploi de solvants irréguliers susceptibles de donner lieu, seuls ou en mélange, à des associations plus ou moins poussées avec les partenaires de la réaction, en l'occurrence l'amine tertiaire. C'est le cas par exemple des composés hydroxylés tels que les alcools et les phénols (Chapitre III). Nous retiendrons donc, notamment sur la base des mesures diélectriques, les solvants qui se comportent de manière régulière dans leurs propriétés physico-chimiques (Chapitre I). Ce sont principalement les hydrocarbures, les dérivés halogénés, les éthers, esters, cétones, nitriles et amides substituées.

L'ensemble des résultats obtenus (15, 16) sur diverses réactions de quaternation permet de souligner l'insuffisance de la seule constante diélectrique dans l'interprétation des effets du milieu. En effet, à même constante diélectrique, la constante de vitesse d'ordre deux peut varier de manière considérable. Inversement on enregistre des constantes de vitesse comparables dans des solvants dont les constantes diélectriques sont très différentes. On peut d'ailleurs, dans un graphique $\log k_2 - D$, esquisser une classification par famille des solvants. C'est ainsi que les dérivés polyhalogénés se groupent dans le domaine des constantes diélectriques faibles et des vitesses élevées (Fig. 54 bis). On constate encore que les dérivés aromatiques présentent une activité supérieure à celle des composés aliphatiques correspondants. Il faut donc admettre que l'effet cinétique du milieu dépend de plusieurs facteurs que Chr. LASSAU (15) a pu faire ressortir par une analyse progressive.

1. 1. LA POLARITE DU MILIEU

Les divers solvants aliphatiques monofonctionnels (dérivés halogénés, cétones, nitriles), engagés à l'état de soluté dans le tétrachlorure de carbone, présentent une activité cinétique qui, identique pour les premiers homologues d'une même famille chimique, croît avec la valeur du moment dipolaire μ de la molécule. En milieu concentré, ces mêmes solvants définissent dans un graphique $\log k - D$ une courbe unique (Fig. 54 bis). Les

mélanges de deux quelconques de ces solvants entre eux, ou avec le cyclohexane, sont également situés sur cette courbe. Le niveau de l'activité catalytique d'un tel milieu est fixé par la valeur de la somme $\sum_i C_i \mu_i^2$ étendue à toutes les fonctions chimiques présentes en solution (15).

La grande activité des dérivés polyhalogénés est attribuée à la concentration supérieure présentée par ceux-ci en fonctions C - Cl (Fig. 54 bis). Ainsi, une dilution adéquate du dichlorobutane - 1,4 par le cyclohexane permet de constituer des mélanges synthétiques qui, à même concentration en fonctions C - Cl, possèdent une activité cinétique équivalente à celle du chlorobutane-1 (15).

Il s'avère donc que l'activité cinétique des solvants trouve sa cause au niveau même des propriétés électriques de la liaison chimique ; elle ne peut par suite être traduite que de manière occasionnelle par un paramètre comme la constante diélectrique qui ne chiffre, en fait, que la polarité globale du milieu. Cette conclusion est soulignée, de manière particulièrement démonstrative, par le mélange acétonitrile-fumaronitrile qui présente une activité cinétique quasi stationnaire bien que la constante diélectrique y varie de plus de 20 unités (15).

1. 2. LA POLARISABILITE DU MILIEU (15)

Dans la série des hydrocarbures, l'activité cinétique croît du cyclohexane à l' α -méthyl-naphtalène avec le nombre de doubles liaisons présentes dans la molécule. Cette relation suggère que l'efficacité du solvant est liée à la polarisabilité de ses molécules, laquelle, qualitativement du moins, augmente avec le nombre de liaisons non saturées. Dans la série des alkyl-aromatiques, c'est notamment la concentration en noyaux benzéniques qui fixe l'activité du milieu. C'est ainsi qu'un mélange de cyclohexane et de benzène présente, pour une même concentration en noyaux aromatiques que le p-xylène, une activité identique à celle de ce dernier.

1. 3. LA POLARITE ET LA POLARISABILITE CONJUGUEES

Sur la base des conclusions acquises, il est prévisible que certains solvants présenteront une activité qui résulte à la fois de leur polarité et de leur polarisabilité. On conçoit que dans une molécule où le dipôle et le noyau aromatique seront suffisamment distants pour conserver leur indépendance, l'effet de la polarité du premier et de la polarisabilité du second pourront se conjuguer. C'est ainsi que s'explique la constante de vitesse élevée enregistrée dans le cyanure de benzyle. Si l'indépendance du noyau phényle et du groupement nitrile dans un tel solvant était totale, un mélange contenant, en concentrations égales, ces fonctions réparties sur

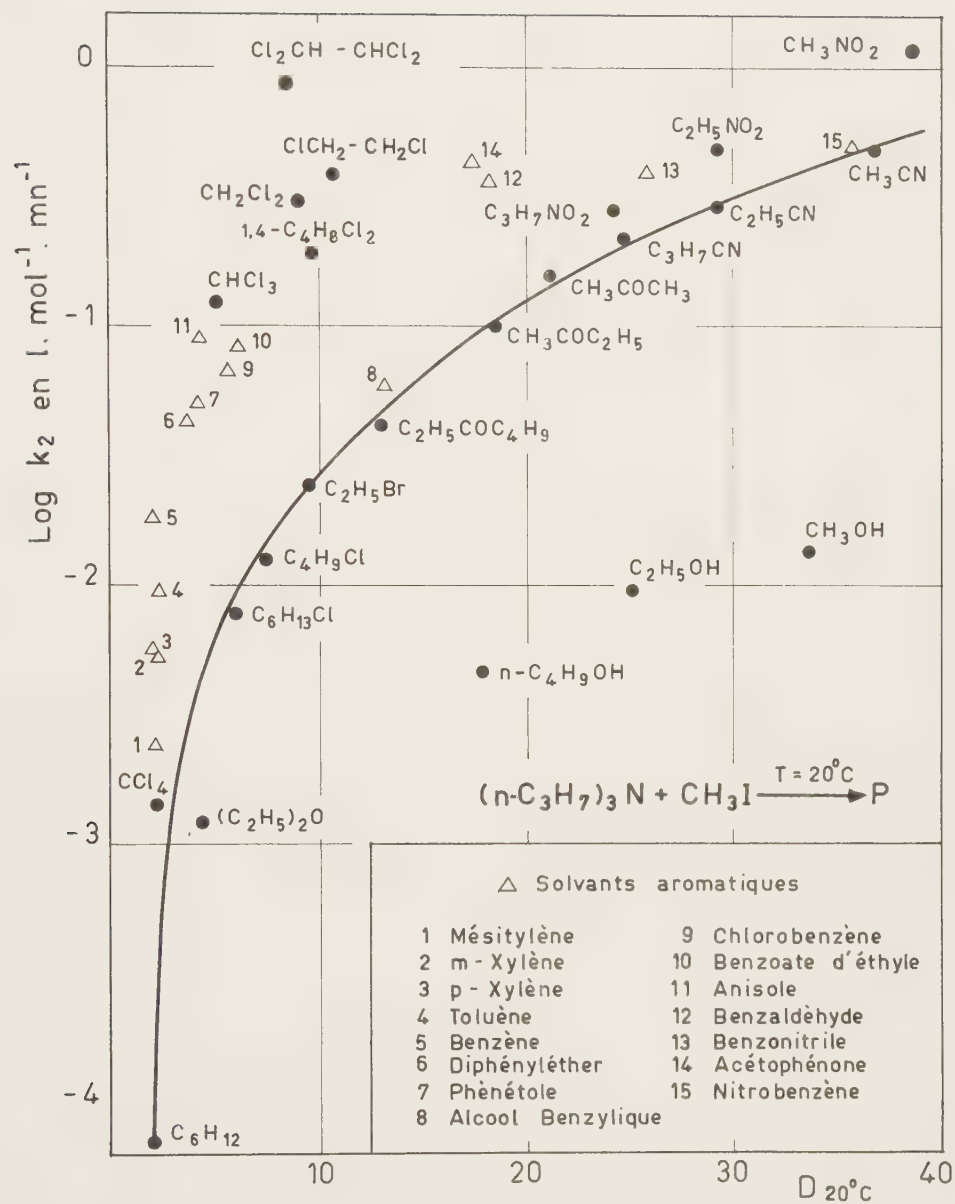


Fig. 54 bis

des molécules différentes devrait être cinétiquement équivalent ; ce fait a été vérifié expérimentalement dans un certain nombre de cas (15).

A ce stade de l'étude, on pourrait se demander suivant quelle loi se combinent les effets de la polarité et de la polarisabilité (16).

On sait que les solvants, simples ou mixtes, qui doivent leur action uniquement à la polarité fournissent, s'ils sont cinétiquement équivalents, des mélanges intermédiaires de même activité (15) (Fig. 55, courbe 1). Il en est de même pour les constituants qui agissent exclusivement par leur polarisabilité (15) : le styrène, ramené par dilution au moyen de cyclohexane à l'activité du benzène ($k_2 = 0,018$), donne avec celui-ci des mélanges où la constante de vitesse se maintient rigoureusement à la même valeur (courbe 2).

Pour des mélanges comportant un constituant polaire et un constituant polarisable, il en est tout autrement. C'est ce qui ressort des exemples présentés dans la figure 55.

La courbe 3 se rapportant à la substitution du benzène ($k_2 = 0,018$) par le bromure d'éthyle ($k_2 = 0,024$), présente intermédiairement un maximum très net ($k_2 = 0,030$). La substitution entre le benzène et un mélange acétone-cyclohexane de même activité que le bromure d'éthyle pur reproduit exactement la même courbe (15).

L'exaltation de l'activité est plus marquée encore dans la substitution entre l' α -méthyl-naphtalène et le propionitrile (courbe 4) (16). Elle est particulièrement prononcée dans le système phénylacétylène-hexamétopol $[\text{OP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3]$; dans ce cas, le mélange à volumes égaux se révèle 2,5 fois plus actif que les constituants pris isolément (171). Il apparaît donc que l'activité cinétique du milieu, traduite par la constante de vitesse k_2 , est fonction de la composition du solvant et des propriétés électriques de ses constituants :

$$k_2 = f(\alpha, \mu, \text{composition du milieu}) \quad (\text{IV. 2})$$

Pour analyser l'effet conjugué de la polarité et de la polarisabilité des constituants, on peut considérer dans un premier temps quelle serait l'activité du milieu si elle résultait de la simple addition des actions dues aux molécules polaires et aux molécules polarisables :

$$k_2 = f_{\alpha}(Y_{\alpha}) + f_{\mu}(Y_{\mu}) \quad \text{avec} \quad (Y_{\alpha} + Y_{\mu} = 1) \quad (\text{IV. 3})$$

Dans cette hypothèse, chacun des composants agirait envers l'autre comme un diluant inerte, comme le cyclohexane par exemple.

Considérons le cas concret du mélange benzène-propionitrile dont les résultats sont présentés dans la figure 56 a. Les courbes f_α et f_μ traduisent l'effet du cyclohexane sur chacun des constituants. On voit immédiatement que ces courbes ne fournissent pas par simple addition la courbe expérimentale des constantes de vitesse (k_2). Il apparaît donc que les molécules polaires et les molécules polarisables qui entourent le complexe réactionnel exaltent mutuellement leur action. Pour rendre compte des faits et donner ultérieurement prise à une interprétation moléculaire du phénomène, on peut chercher à en donner une justification mathématique (16).

Par analogie avec les fonctions thermodynamiques, on peut traduire formellement la constante de vitesse par l'expression :

$$k_2 = \gamma_\alpha f_\alpha + \gamma_\mu f_\mu \quad (\text{IV. 4})$$

où les coefficients d'activité cinétique γ_α et γ_μ sont fonction de la composition du mélange et des propriétés électriques des constituants.

En l'absence de dipôles, f_μ est nul et la constante k_2 évolue suivant la courbe de dilution du constituant polarisable par un solvant inerte :

$$k_2 = f_\alpha$$

c'est-à-dire qu'en absence de dipôles on pose par définition :

$$\gamma_\alpha = 1 \text{ pour } f_\mu = 0$$

Dans le cas opposé, f_α est nul et la constante de vitesse suit la courbe de dilution du composé polaire par un solvant inerte :

$$k_2 = f_\mu \text{ (avec } \gamma_\mu = 1 \text{ pour } f_\alpha = 0)$$

Dans la substitution d'un corps polarisable par un solvant polaire. Il n'est pas possible de déterminer simultanément les coefficients γ_α et γ_μ . Les courbes d'évolution de la constante de vitesse sont en effet susceptibles d'interprétations diverses, et l'on ne peut chiffrer ces coefficients de manière inambiguë ; pour résoudre le problème, il faut donc convenir d'un système de référence.

La courbe de dilution du benzène par le propionitrile, qui est concave vers le bas, indique que les premiers dipôles apparaissent plus actifs qu'ils ne le sont dans le composé polaire pur : la polarisabilité du solvant exalte l'activité du soluté polaire. L'augmentation de la vitesse est ainsi attribuée à un accroissement de l'effet polaire sous l'action de la polarisabilité :

$$k_2 = f_\alpha + \gamma_\mu f_\mu \text{ (avec } \gamma_\alpha = 1) \quad (\text{IV. 5})$$

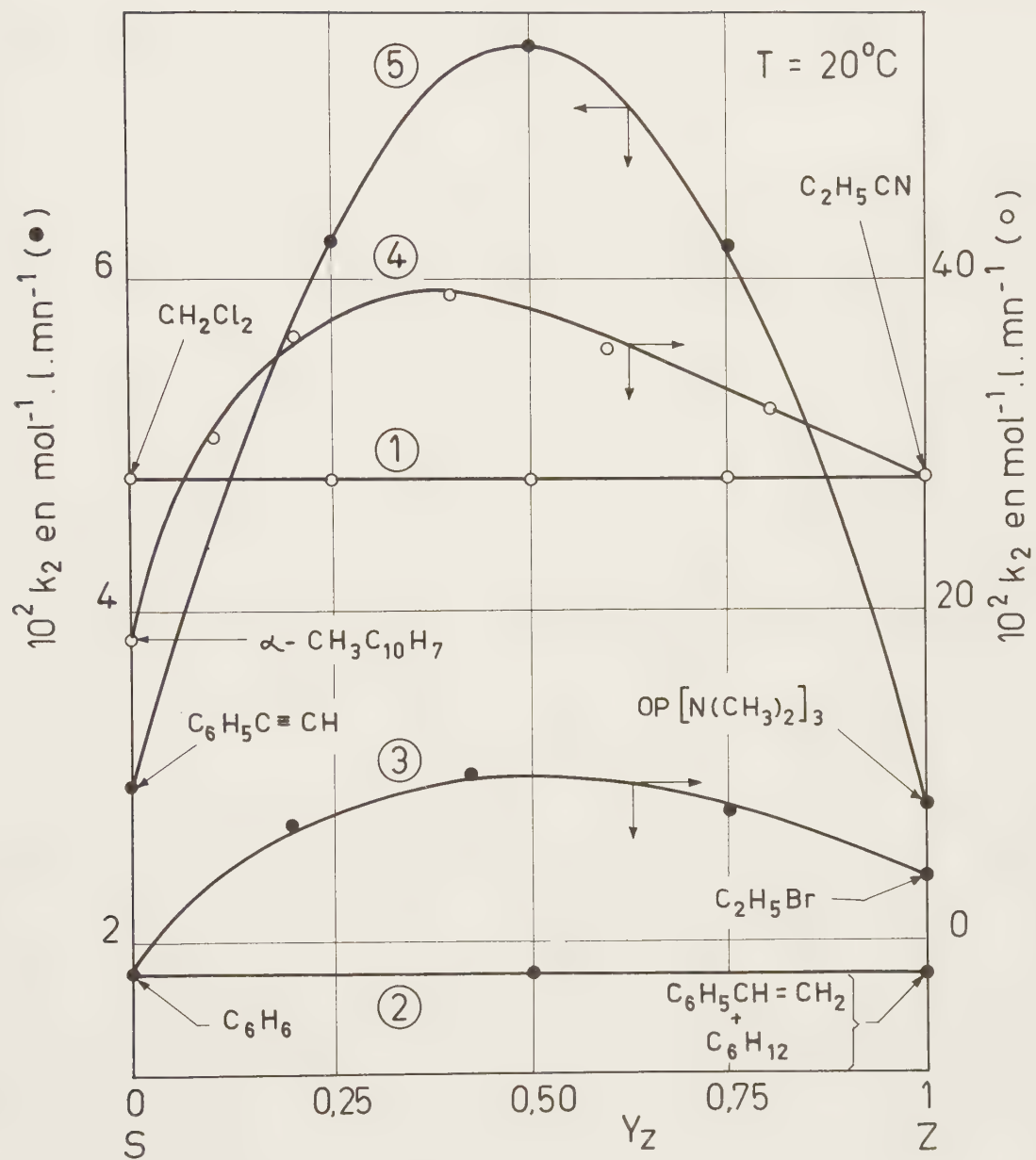


Fig. 55

On aurait pu tout aussi bien considérer que les dipôles exaltent l'effet du soluté polarisable et l'on aurait obtenu une formule symétrique de la précédente.

La méthode la plus simple pour déterminer le facteur γ_μ consiste à introduire le corps polaire en faible concentration dans des milieux de polarisabilité différente ; dans le cas considéré, on réalise ceux-ci en diluant le benzène par le cyclohexane. Les résultats des mesures sont présentés dans la figure 56 b et repris dans le tableau XV A.

Il apparaît que les droites qui traduisent l'accroissement de la constante de vitesse en fonction de la concentration en soluté polaire ont une pente d'autant plus grande que le solvant est plus riche en benzène : le corps polaire est d'autant plus actif que le milieu est plus polarisable.

Dans les mélanges benzène-cyclohexane, la constante de vitesse se traduit par la relation :

$$k_2 = k_\alpha + \Delta k_\alpha Y_\mu$$

où k_α désigne la constante de vitesse dans le solvant exempt de soluté polaire et Y_μ la fraction volumétrique de celui-ci dans les mélanges ternaires.

Par comparaison avec l'expression générale (IV. 5), il vient :

$$\begin{aligned} f_\alpha &= k_\alpha \\ \gamma_\mu f_\mu &= \Delta k_\alpha Y_\mu \end{aligned}$$

Dans le cas particulier du cyclohexane pur, l'évolution de la vitesse en fonction de la teneur en soluté polaire répond à la relation :

$$k_2 = k_{C_6H_{12}} + \Delta k_{C_6H_{12}} Y_\mu$$

Comme le cyclohexane est comparable en polarisabilité au soluté polaire, le coefficient γ_μ est par définition égal à l'unité. et il vient d'après l'expression générale :

$$f_\mu = \Delta k_{C_6H_{12}} Y_\mu \quad (\gamma_\mu = 1)$$

L'étude de l'activité apparente des dipôles dans des solvants de polarisabilité croissante permet donc de saisir, à chaque niveau de polarisabilité, la valeur du coefficient γ_μ :

$$\gamma_{\mu}^{\circ} = \frac{\Delta k_{\alpha} Y_{\mu}}{f_{\mu}} = \frac{\Delta k_{\alpha} Y_{\mu}}{\Delta k_{C_6H_{12}} Y_{\mu}} = \frac{\Delta k_{\alpha}}{\Delta k_{C_6H_{12}}} \quad (IV. 6)$$

L'indice supérieur $(^{\circ})$ indique qu'il s'agit de valeurs déterminées dans des solutions diluées de soluté polaire.

En fait, l'accroissement d'activité due aux dipôles n'est pas mesurée exactement par la pente Δk_{α} déterminée expérimentalement ; en effet, l'adjonction du soluté polaire réduit quelque peu la teneur en solvant polarisable, et, de ce fait, la constante k_{α} doit s'abaisser suivant la courbe f_{α} .

Par suite de l'adjonction d'une substance faiblement polaire, la constante de vitesse résultante peut même au total se réduire ; cet effet ne signifie nullement que le dipôle exerce un effet négatif, mais qu'il compense imparfaitement les molécules polarisables qu'il déplace. Le propionitrile surcompense cet effet de la dilution.

C'est donc à la pente f'_{α} de la courbe f_{α} , donnant la variation de l'activité du benzène par addition d'un solvant inerte, qu'il faut rapporter la pente de la droite expérimentale :

$$(\Delta k_{\alpha})_{\text{vraie}} = (\Delta k_{\alpha})_{\text{exp}} + |f'_{\alpha}|$$

Il vient alors pour γ_{μ}° :

$$\gamma_{\mu}^{\circ} = \frac{(\Delta k_{\alpha})_{\text{exp}} + |f'_{\alpha}|}{\Delta k_{C_6H_{12}}} \quad (IV. 7)$$

Précisons, à titre d'exemple, cette valeur dans le benzène pur. On déduit du graphique 56 b :

$$(\Delta k_{\alpha})_{\text{exp}} = 1,92 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l. mn}^{-1}$$

$$f'_{\alpha} = -0,26$$

Comme on enregistre dans le cyclohexane pur :

$$\Delta k_{C_6H_{12}} = 0,150$$

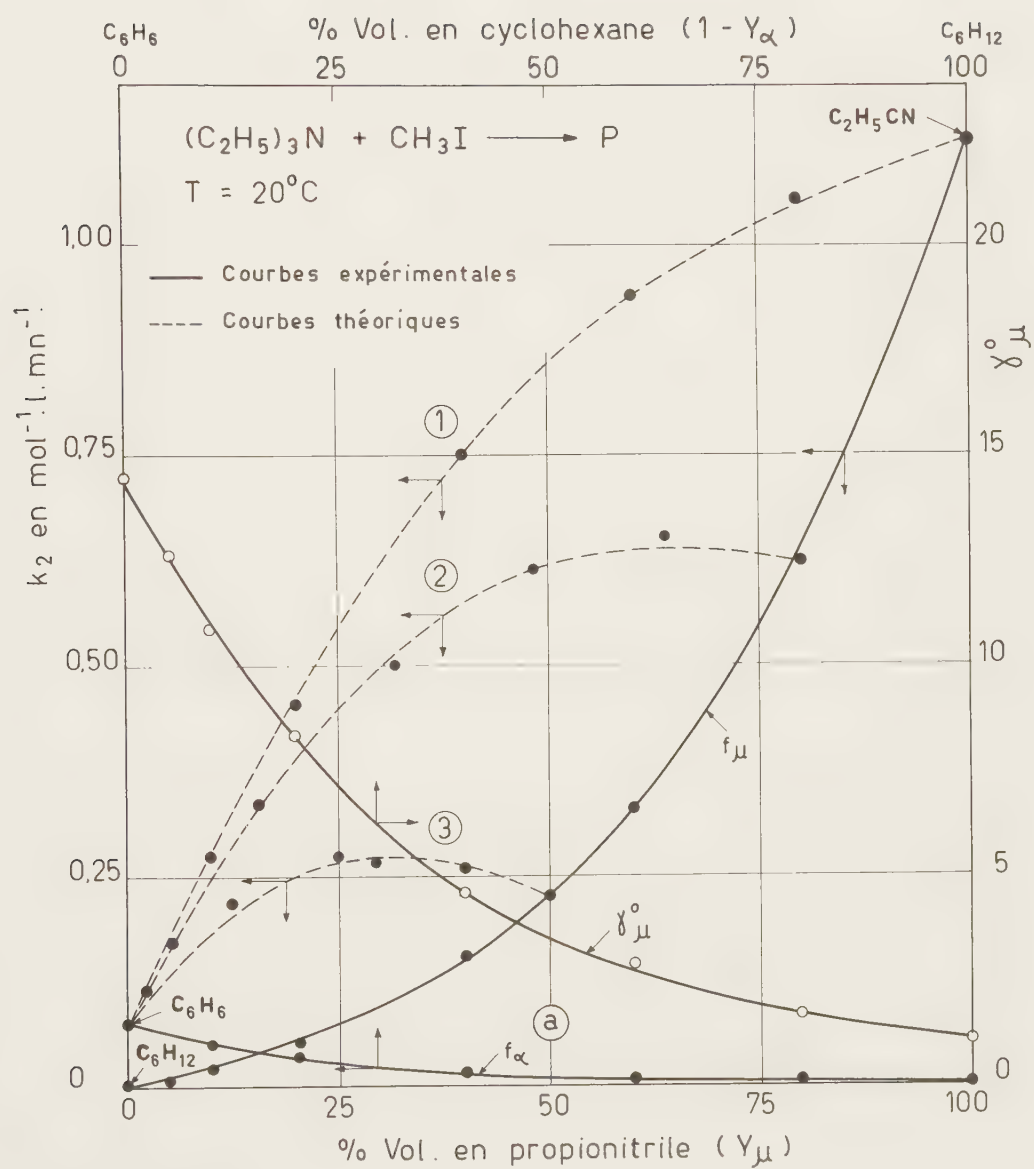


Fig. 56 a

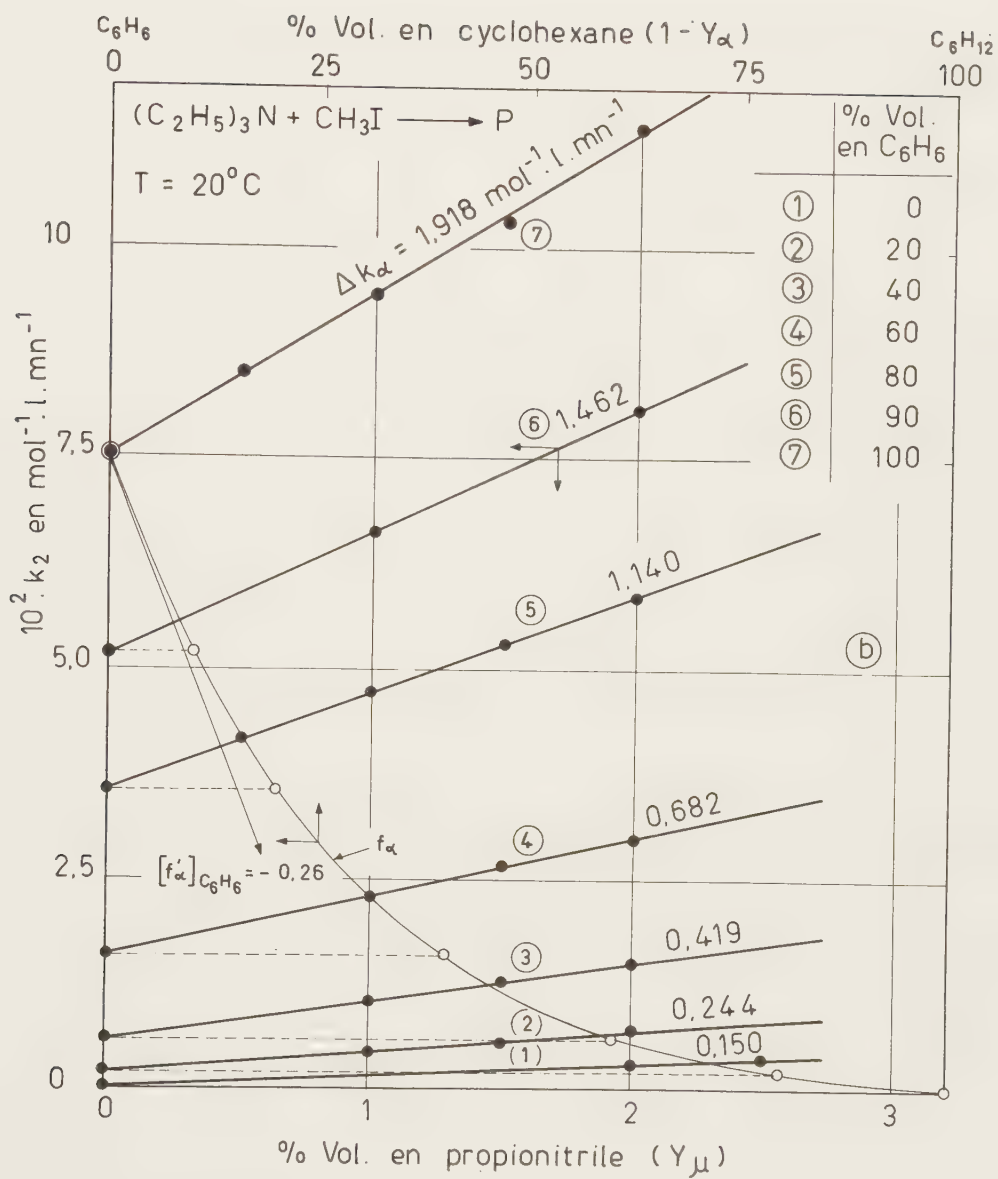


Fig. 56 b

il vient pour :

$$\gamma_{\mu}^{\circ} = \frac{1,92 + 0,26}{0,150} = 14,45$$

Les valeurs pour des mélanges de compositions diverses sont présentées dans le tableau XV A.

La courbe γ_{μ}° (Fig. 56 a) qui chiffre l'exaltation de la polarité par la polarisabilité, présente une allure comparable à celle des courbes traduisant l'effet de la polarité ou de la polarisabilité sur le phénomène (f_{α} et f_{μ}).

Dans le domaine des faibles concentrations en soluté polaire, la constante de vitesse répond par définition à la relation :

$$k_2 = f_{\alpha} + \gamma_{\mu} \cdot f_{\mu}$$

On peut se demander dès lors dans quelle mesure cette expression reste valable aux fortes teneurs en composé polaire. Il ressort des résultats présentés dans le tableau XV A et traduits graphiquement par la courbe en pointillé 1 de la figure 56 a, que l'expression précédente rend compte de manière parfaite de l'évolution de la constante de vitesse dans la substitution du benzène par le propionitrile.

On peut donc essayer de justifier l'ensemble du réseau obtenu en diluant le benzène par divers mélanges propionitrile-cyclohexane (courbes 2 et 3).

Calculons, à titre d'exemple, la constante de vitesse pour un mélange contenant, en volumes, 50 % de benzène, 25 % de propionitrile et 25 % de cyclohexane.

Pour un mélange de 50 % de benzène et 50 % de cyclohexane, on lit sur la courbe f_{α} :

$$(f_{\alpha})_{0,5 \text{ C}_6\text{H}_{12}} = 0,01 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l. mn}^{-1}$$

et la courbe γ_{μ}° :

$$(\gamma_{\mu}^{\circ})_{0,5 \text{ C}_6\text{H}_{12}} = 3,70$$

Sur la courbe f_{μ} on trouve pour le mélange à 25 % de propionitrile :

$$(f_{\mu})_{0,25 \text{ C}_2\text{H}_5\text{CN}} = 0,07 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l. mn}^{-1}$$

Il en résulte :

$$k_2 = 0,01 + 0,07 \cdot 3,70 = 0,27 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l. mn}^{-1}$$

L'accord avec les résultats expérimentaux est remarquable dans tout le réseau ; il est donc possible de prévoir l'activité cinétique d'un mélange quelconque dans le système ternaire : benzène-propionitrile-cyclohexane.

La validité de la méthode est illustrée encore par les résultats expérimentaux du système :

α -méthylnaphtalène - propionitrile - cyclohexane

Ils sont présentés dans la figure 57 et le tableau XV B.

On constate que, dans l'ensemble, les courbes calculées s'accordent de manière satisfaisante avec les résultats expérimentaux ; les écarts observés pourraient provenir de l'imperfection de la méthode mais aussi d'un cumul des erreurs dans les données expérimentales nécessaires au calcul.

Il apparaît qu'en posant conventionnellement $\gamma_{\alpha} = 1$ dans l'expression (IV. 5) et en considérant que le coefficient γ_{μ}° vaut aussi pour les solutions concentrées en dipôles ($\gamma_{\mu}^{\circ} = \gamma_{\mu}$), on justifie l'évolution de la constante de vitesse dans tout le domaine de composition des systèmes ternaires considérés. On notera donc qu'à partir de trois courbes élémentaires (f_{α} , f_{μ} et γ_{μ}°) il est possible de prévoir un réseau de courbes très diverses présentant un maximum, un point d'inflexion ou, à la fois, un maximum et un point d'inflexion.

Il semble donc que le comportement des solvants s'explique dans une large mesure par leur polarité et leur polarisabilité. Dans certains cas, il faut cependant s'attendre à ce que l'activité du milieu dépende aussi de la géométrie moléculaire. Il en sera notamment ainsi pour des composés polyfonctionnels où les dipôles partiels pourront, suivant leur disposition relative, conjuguer leur action de manière plus ou moins heureuse. Dans la réaction de l'iodure de méthyle sur la tripropylamine, on constate en effet que l'o-dichlorobenzène ($k_2 = 0,100$) et le m-dichlorobenzène ($k_2 = 0,035$)

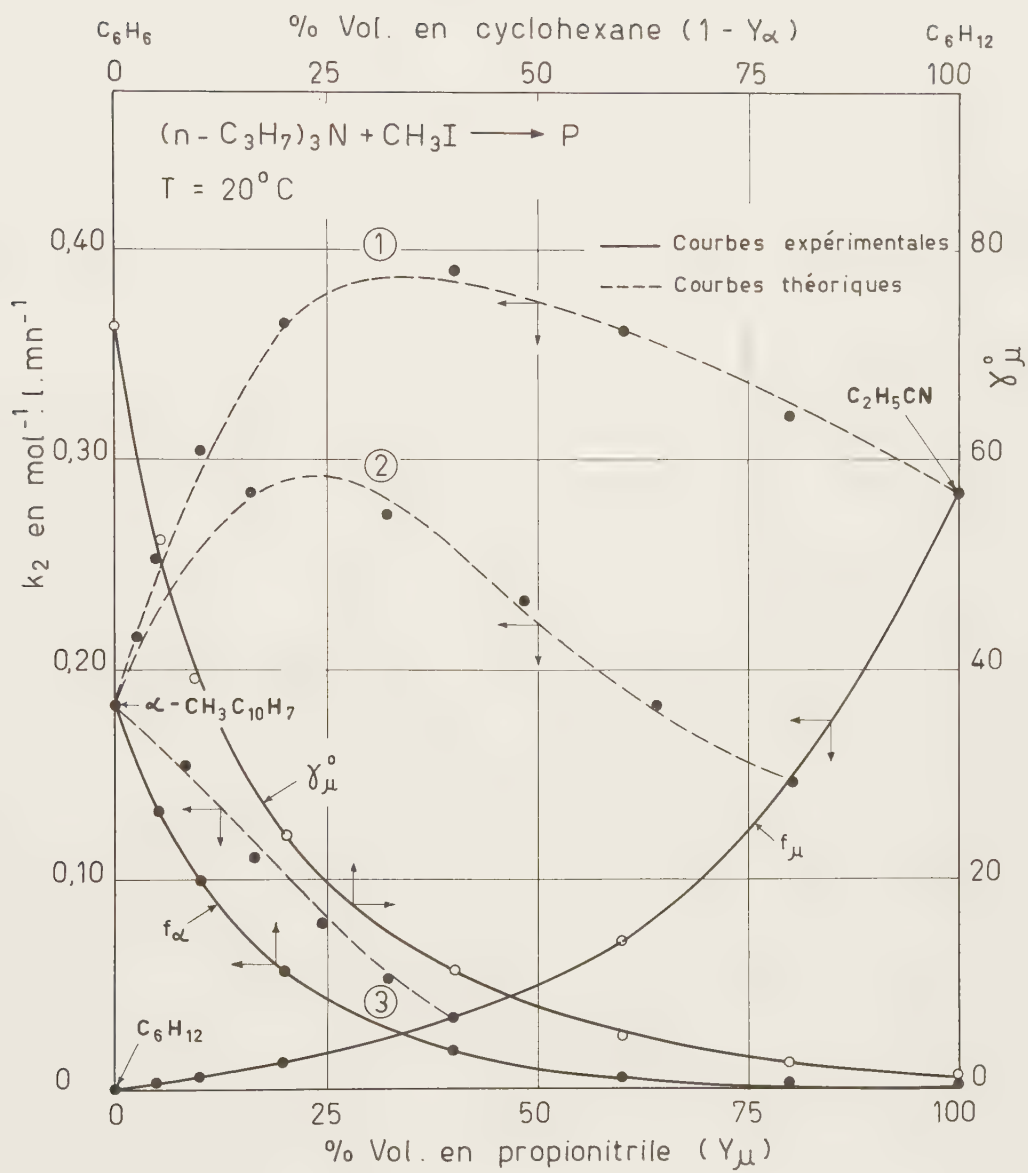


Fig. 57

se distinguent par un facteur 3 dans leur activité. De même le *cis*-dichloréthylène s'avère 28 fois plus actif que son isomère *trans* (15).

Des effets analogues s'observent aussi avec les dérivés à conformation mobile : le glutaronitrile est 7 fois plus actif que l'acétonitrile qui compte pourtant, à même volume, sensiblement le même nombre de fonctions polaires (16).

En conclusion, il ressort de ces études que les influences cinétiques exercées par les solvants réguliers sur la quaternation des amines tertiaires peuvent être rattachées aux caractéristiques électriques fondamentales des divers groupements portés par la molécule. Il s'agit donc d'une véritable catalyse physique que nous utiliserons dans la section suivante pour la définition d'une échelle cinétique d'activité des solvants.

2. L'EMPLOI DES CORRELATIONS DANS L'ETUDE DES EFFETS CINETIQUES DU MILIEU

Sur le plan pratique, l'existence ou l'absence de corrélation entre les effets du milieu sur la transformation chimique soumise à l'étude et sur une réaction de référence choisie de manière adéquate doit permettre de discerner rapidement les diverses modalités d'action du solvant sur le premier phénomène sans qu'il soit nécessaire de procéder à l'analyse esquissée dans la première partie de ce chapitre. Afin de disposer d'une échelle de référence présentant une généralité suffisante, il convient de faire appel à une sonde cinétique sur laquelle le milieu exerce seulement des influences non spécifiques. D'après les résultats exposés dans la section précédente, il paraît indiqué de s'adresser, pour chiffrer les influences physiques du milieu, à une réaction de quaternation d'amines tertiaires. La quaternation de la tripropylamine par l'iodure de méthyle, dont l'échelle de réactivité s'étend, suivant le solvant utilisé, sur cinq unités logarithmiques, s'avère, en vertu de sa grande sensibilité aux effets du milieu, particulièrement intéressante à cet égard. Son étude a été conduite par Chr. LASSAU (15) dans plus de 70 solvants réguliers et un grand nombre de mélanges binaires. Par définition, le niveau d'activité d'un solvant sera repéré dans l'échelle de référence par le logarithme décimal de la constante de vitesse d'ordre deux, exprimée à 20° C en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l. mn}^{-1}$, et désigné par la lettre S.

Pour s'assurer de la validité de l'échelle proposée, Y. DROUGARD (16) a cherché à l'étayer en étudiant l'influence du milieu sur d'autres réactions chimiques.

2.1. VALIDITE DE L'ECHELLE CINETIQUE DE REFERENCE (16)

C'était en s'adressant à des réactions de la même famille que l'on était en droit d'attendre les meilleurs corrélations pour éprouver l'échelle choisie comme base. Afin de mettre en œuvre des coréactifs plus polaires que les halogénures d'alkyles, on a considéré alors l'action des bromo- et iodoacétate d'éthyle sur la triéthylamine. Si l'on essaie de relier les résultats cinétiques enregistrés pour ces deux couples réactionnels, à l'échelle d'activité des solvants adoptée comme base, on constate que les deux corrélations obtenues sont excellentes ainsi qu'en attestent les droites 1 et 2 de la figure 58. Elles répondent à l'équation générale :

$$\log k_2 = (\log k_2)_0 + \mathcal{R}\mathcal{S} \quad (\text{IV. 8})$$

où $\mathcal{R}$, pente des droites, représente la susceptibilité de la réaction à l'action du solvant. Pour la réaction de référence, $\mathcal{R}$ est égal à l'unité. Une valeur de $\mathcal{R}$ supérieure ou inférieure à l'unité signifie que la réaction étudiée est plus ou moins sensible à l'influence du solvant que la réaction prise comme référence. Pour les bromo et iodoacétates d'éthyle, les valeurs du coefficient $\mathcal{R}$ sont respectivement de 0,94 et 0,85.

La qualité des corrélations observées confirme la validité de l'échelle d'efficacité des solvants adoptée comme référence et lui dénie tout caractère fortuit. Elles permettent également de compléter, par des interpolations ou extrapolations judicieuses, l'échelle de référence en déterminant, à partir des mesures présentes, les caractéristiques $\mathcal{S}$ des solvants qui, pour des raisons diverses, n'y figureraient pas. C'est ainsi que l'on a pu notamment atteindre la valeur $\mathcal{S}$ du glutaronitrile qui constitue un milieu d'activité trop élevée pour en permettre une détermination précise à l'aide du couple de référence (16).

Dès lors, il devient intéressant d'établir si l'échelle $\mathcal{S}$ d'activité du milieu est étroitement comparable à celles observées sur d'autres phénomènes. Dans l'affirmative, elle serait d'une portée bien supérieure et pourrait s'avérer d'une grande utilité dans divers domaines de la physico-chimie.

2.2. GENERALITE DE L'ECHELLE CINETIQUE DE REFERENCE (16)

Nous envisagerons successivement la comparaison entre l'échelle $\mathcal{S}$ et les effets du milieu sur les propriétés spectrales d'un soluté et sur les caractéristiques cinétiques de diverses réactions.

- ① $(C_2H_5)_3N + BrCH_2COOC_2H_5$ (16)
 ② $(C_2H_5)_3N + ICH_2COOC_2H_5$ (16)
 ③ $C_5H_5N + C_6H_5CH_2Br$ (172)

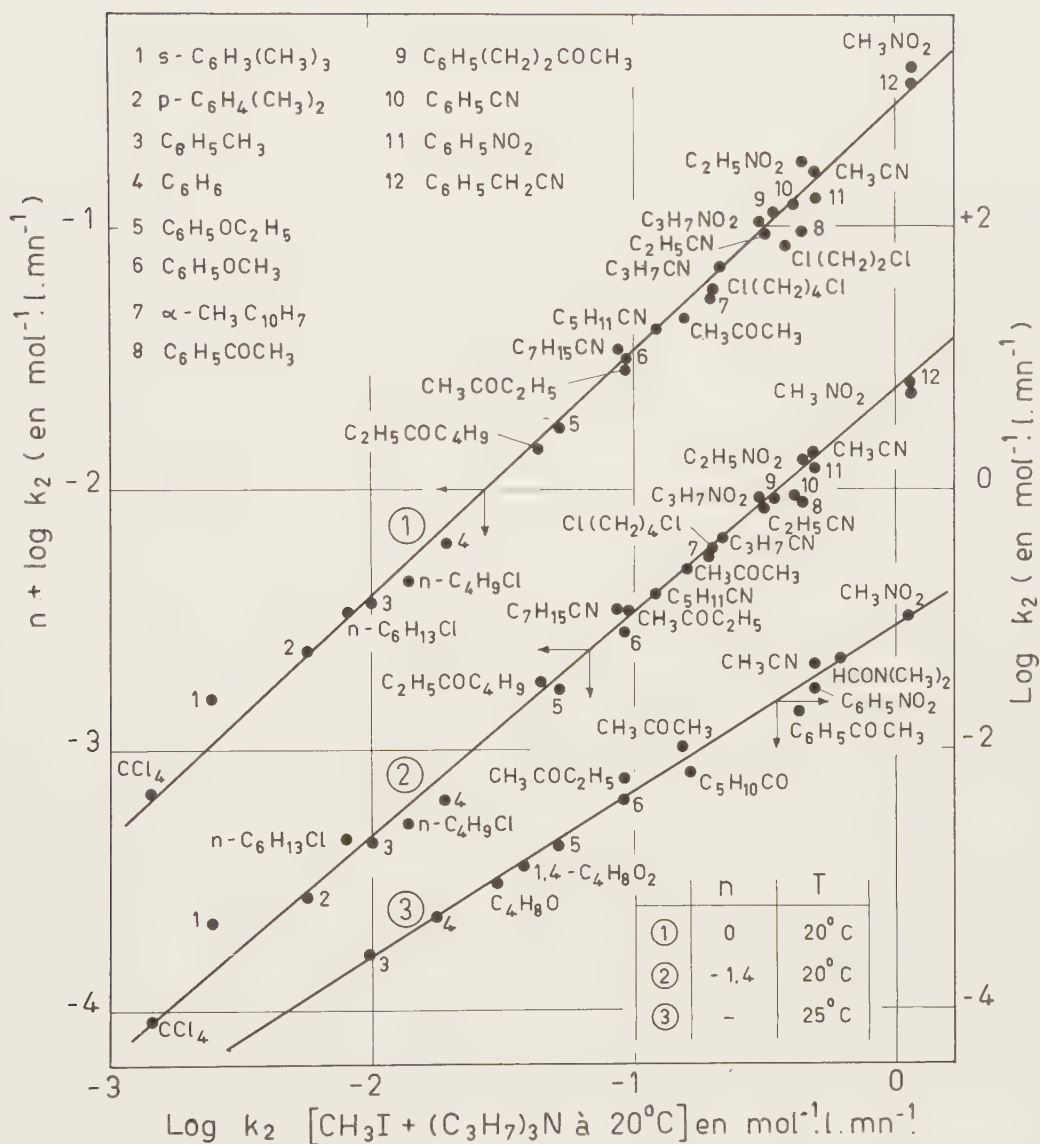


Fig. 58

2. 21. Influence du solvant sur les propriétés spectrales : échelles physiques

On conçoit que les méthodes physiques, qui permettent d'étudier isolément les constituants du système réactionnel et d'en préciser les interactions avec le solvant, puissent fournir des renseignements précieux pour interpréter l'action du milieu sur les phénomènes chimiques. En confrontant la réponse de la mesure physique, qui isole certaines influences, aux données cinétiques, où elles interviennent globalement, on peut espérer dégager les facteurs qui déterminent la réactivité du système. La facilité et la rapidité des mesures physiques en font des guides précieux pour orienter l'analyse de phénomènes plus complexes.

Parmi les études physiques, les mesures entreprises par KOSOWER (4) et poursuivies par d'autres en spectroscopie ultraviolette et infrarouge méritent une mention spéciale. L'effet des solvants sur le spectre d'absorption des molécules, la solvatochromie, est un phénomène bien connu des chimistes. Pour que les colorants se prêtent à l'étude des solvants, il suffit qu'ils soient solubles dans un grand nombre de milieux et que leur spectre se modifie suffisamment de l'un à l'autre. C'est dans l'ultraviolet que la modification est la plus grande. Bien qu'elle soit de bien moindre amplitude, l'influence des solvants se manifeste aussi sur le spectre infrarouge des solutés.

En spectrophotométrie ultraviolette, les échelles traduisant l'influence du milieu reposent sur le déplacement, généralement exprimé en kcal. mol^{-1} , du maximum d'une bande d'absorption caractérisant le soluté engagé. Suivant la nature de ce dernier, on définit ainsi les échelles Z (iodures de carbométhoxypyridium) (4), ET (pyridine-N-phénolbétaines) (162), X_R (mérocyanines) (164), etc.

En spectrophotométrie infrarouge, diverses études (5, 6) ont permis de chiffrer le déplacement de la bande d'absorption sous l'effet du solvant pour certaines fonctions polaires : CO, PO, SO, etc. En l'absence d'interaction spécifique, les incréments relatifs de fréquence ($\Delta\nu/\nu$) enregistrés pour un certain nombre de composés incluant ces fonctions varient de manière étroitement comparable. Ce fait a été mis à profit pour la définition de l'échelle G par ALLERHAND et SCHLEYER (164).

Sur la base des données spectrales et des résultats disponibles à l'époque sur les phénomènes thermodynamiques et cinétiques, BROWSTEIN (162) a également proposé une échelle où l'activité du solvant est traduite par une caractéristique S.

Afin de les comparer avec les résultats obtenus en cinétique, on a porté dans la figure 59 les échelles spectroscopiques X_R (164), S (162), E_T (163) et $\Delta\nu/\nu$ (pour l'acétone) (5, 6), en fonction de l'échelle cinétique de référence S . Il en ressort que les diverses échelles fondées sur des mesures physiques se corrélaient de manière très satisfaisante avec les indices d'activité des solvants enregistrés dans la quaternation de la tripropylamine par l'iodure de méthyle. Le parallélisme des effets du milieu, sur une caractéristique spectrale et sur la réactivité d'un système réactionnel, indique que celui-ci agit par les mêmes facteurs sur les deux types de phénomènes.

Certes, les échelles physiques ont pour avantage l'utilisation d'un témoin unique, ce qui réduit le nombre de facteurs susceptibles d'intervenir, car ceux-ci seront généralement plus nombreux dans un système réactionnel à plusieurs constituants. Toutefois, il convient de choisir le soluté de manière judicieuse et de sélectionner soigneusement les solvants dans lesquels on l'engage, afin d'éliminer les interactions de nature spécifique susceptibles de fausser l'échelle recherchée.

Par contre les échelles physiques ont pour principal inconvénient la susceptibilité souvent faible manifestée par les phénomènes spectroscopiques aux effets du milieu. Ce fait ressort de manière nette en infrarouge où le déplacement de fréquence est généralement, entre solvants extrêmes, inférieur à 100 cm^{-1} . Ceci restreint considérablement les possibilités expérimentales quant à une analyse fine des effets physiques du milieu et l'on comprend dès lors l'intérêt que présente à cet égard l'échelle cinétique S dont l'amplitude s'étend sur cinq unités logarithmiques.

Sa généralité étant partiellement établie par comparaison avec les échelles spectroscopiques, on est en droit d'en attendre une nouvelle confirmation dans l'étude des influences physiques du milieu sur des réactions impliquant un transfert de charge important.

2. 22. Influence du solvant sur la réaction chimique

L'influence du milieu sur la réaction chimique a fait l'objet d'un certain nombre de travaux et plusieurs auteurs ont cru devoir, à l'aide des résultats obtenus pour telle ou telle réaction, proposer une échelle générale de l'effet du solvant. L'échelle Y (168), basée sur la solvolysse du chlorure de tertibutyle, l'échelle X (167), définie par l'action du brome sur le tétraméthylétain, et l'échelle Ω (169), fondée sur la sélectivité de formation des produits endo- et exo- dans une réaction de DIELS-ALDER, en constituent des exemples. Malheureusement, ces échelles présentent une amplitude

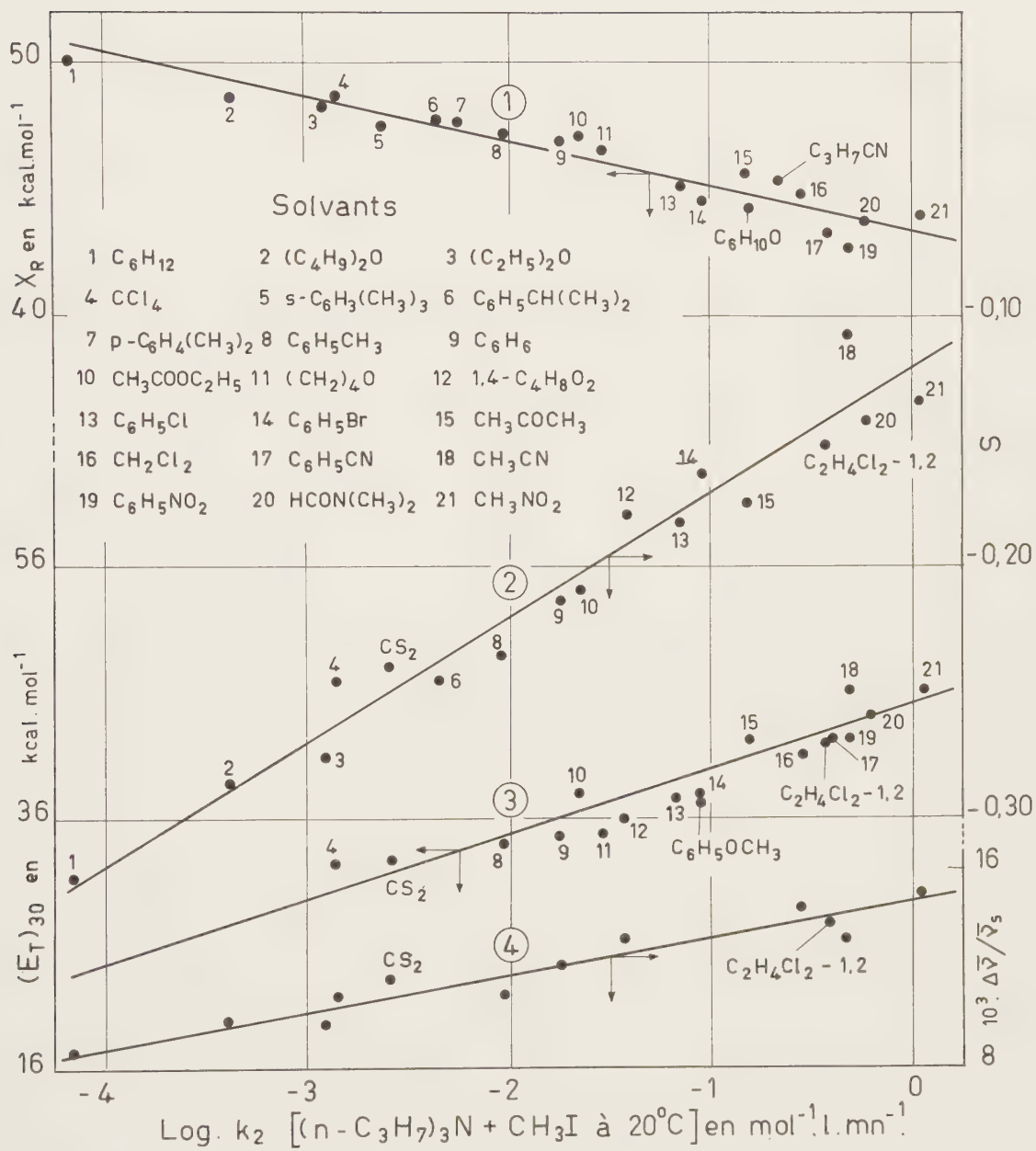


Fig. 59

trop étroite pour être significatives (Ω) ou reflètent de manière prépondérante certaines influences spécifiques du milieu et non les actions physiques générales (X, Y). Dans l'échelle X, la solvation du brome et l'activité catalytique spécifique exercée par le milieu dont les conséquences cinétiques sont connues (9, 17) perturbent considérablement l'ordre d'efficacité des solvants.

L'échelle Y, qui traduit l'influence des solvants, dans leur grande majorité irréguliers, sur une réaction complexe, ne peut à fortiori donner une traduction représentative de l'effet physique du milieu (9).

Ce n'est qu'en s'adressant à une réaction de cinétique bien établie, sujette de la part du solvant à un nombre limité d'influences, les mêmes que celles qui affectent la réaction de référence, que l'on peut espérer trouver une corrélation directe et simple entre les deux réactions.

C'est ce qui ressort des figures 58 et 60 où les constantes de vitesse pour diverses réactions sont portées en fonction des caractéristiques cinétiques S des solvants utilisés. Les droites 3 (172) de la figure 58, 2 (173) et 3 (174) de la figure 59 qui concernent, comme la réaction de référence, des quaternations d'amines tertiaires par les halogénures d'alkyles, présentent toutes des facteurs de corrélation R voisins de l'unité (16).

On observe également des corrélations satisfaisantes avec des réactions de type différent. C'est notamment le cas de la dissociation du p-méthoxynéophényl toluène sulfonate (Fig. 60, courbe 1) (170), de la décomposition du tertiobutylperoxyformiate catalysée par la pyridine (Fig. 60, courbe 4) (175) et de l'action de l'iodure de méthyle sur un composé tétra-coordiné de l'irridium (176).

Les exemples précédents, qui concernent plusieurs types de réactions chimiques, confirment la généralité de l'échelle adoptée pour chiffrer l'effet du milieu. La liste des phénomènes qui sont en corrélation directe avec l'échelle S n'est pas limitée à ceux évoqués dans cette section. Un exemple particulièrement frappant est fourni par l'étude des propriétés thermodynamiques d'un mélange d'hexane et de benzène dans un solvant polaire (177). Le solvant peu volatil constitue la phase fixe d'une colonne chromatographique dans laquelle on injecte le mélange d'hexane et de benzène entraîné par un gaz porteur. Des temps d'élution des deux hydrocarbures, il est possible de déduire l'affinité relative du solvant pour un système de doubles liaisons conjuguées ou pour une chaîne saturée. En effet, la tendance du solvant à retenir l'hydrocarbure est proportionnelle au temps d'élution de celui-ci. On constate que l'affinité du milieu pour le benzène par rapport à celle qu'il manifeste pour l'hexane croît sensiblement dans

le même sens que son activité vis-à-vis de la réaction de quaternation. L'utilisation de l'échelle S pourrait donc aider au choix des solvants à mettre en œuvre pour réaliser, par extraction liquide-liquide ou distillation extractive par exemple, la séparation d'une phase complexe avec la sélectivité maximum.

Dans la section suivante, nous présentons d'autres possibilités d'utilisation de l'échelle S dans l'étude cinétique des réactions chimiques.

2.3. UTILISATION DE L'ECHELLE CINETIQUE DE REFERENCE DANS L'ETUDE DES EFFETS DU MILIEU SUR LA REACTIVITE CHIMIQUE

Dans le cas où la réaction étudiée se relie de manière satisfaisante pour quelques solvants judicieusement choisis, c'est-à-dire de nature chimique suffisamment différente pour s'assurer de la non-intervention d'effets spécifiques toujours possibles, à l'échelle cinétique de référence, celle-ci permet de prévoir l'influence de tous les autres milieux sur la réaction envisagée.

La pente R de la droite de corrélation informe de plus sur la susceptibilité de la transformation à l'action du milieu. Sa valeur apporte donc des renseignements intéressants sur les possibilités d'intervention du solvant dans le complexe réactionnel. C'est ainsi que les réactifs d'encombrement stérique important sont susceptibles de diminuer de manière considérable l'accessibilité du site réactionnel aux molécules de solvant. Ce fait doit se marquer par une chute notable de la susceptibilité R et éventuellement par un comportement aberrant des solvants stériquement défavorisés. Dans les cas extrêmes, puisque l'effet physique du milieu dépend de deux facteurs fondamentaux, le complexe réactionnel pourrait, suivant la nature de ses constituants, présenter une sensibilité différente à la polarisabilité du solvant qu'il suscite et à la polarité qu'il subit. Il n'y aurait alors entre les résultats expérimentaux obtenus et l'échelle S qu'une corrélation médiocre. En fait, pour les réactions envisagées dans ce travail, les solvants se maintiennent dans le même ordre d'efficacité.

C'est principalement aux actions spécifiques que l'on doit attribuer l'absence de corrélation entre l'effet du milieu sur certaines réactions et l'échelle cinétique S . Elle s'observe principalement lorsque l'on s'adresse à des réactifs porteurs de fonctions sujettes à des interactions spécifiques avec les solvants, qui les différencient alors en raison de ces phénomènes nouveaux.

- ① Dissociation du p-méthoxynéophényltoluène sulfonate (170)
- ② Quaternation de la pyridine par l'iodure de méthyle (173)
- ③ Quaternation de la triéthylamine par l'iodure d'éthyle (174)
- ④ Décomposition du peroxyformiate de t-butyle (175)

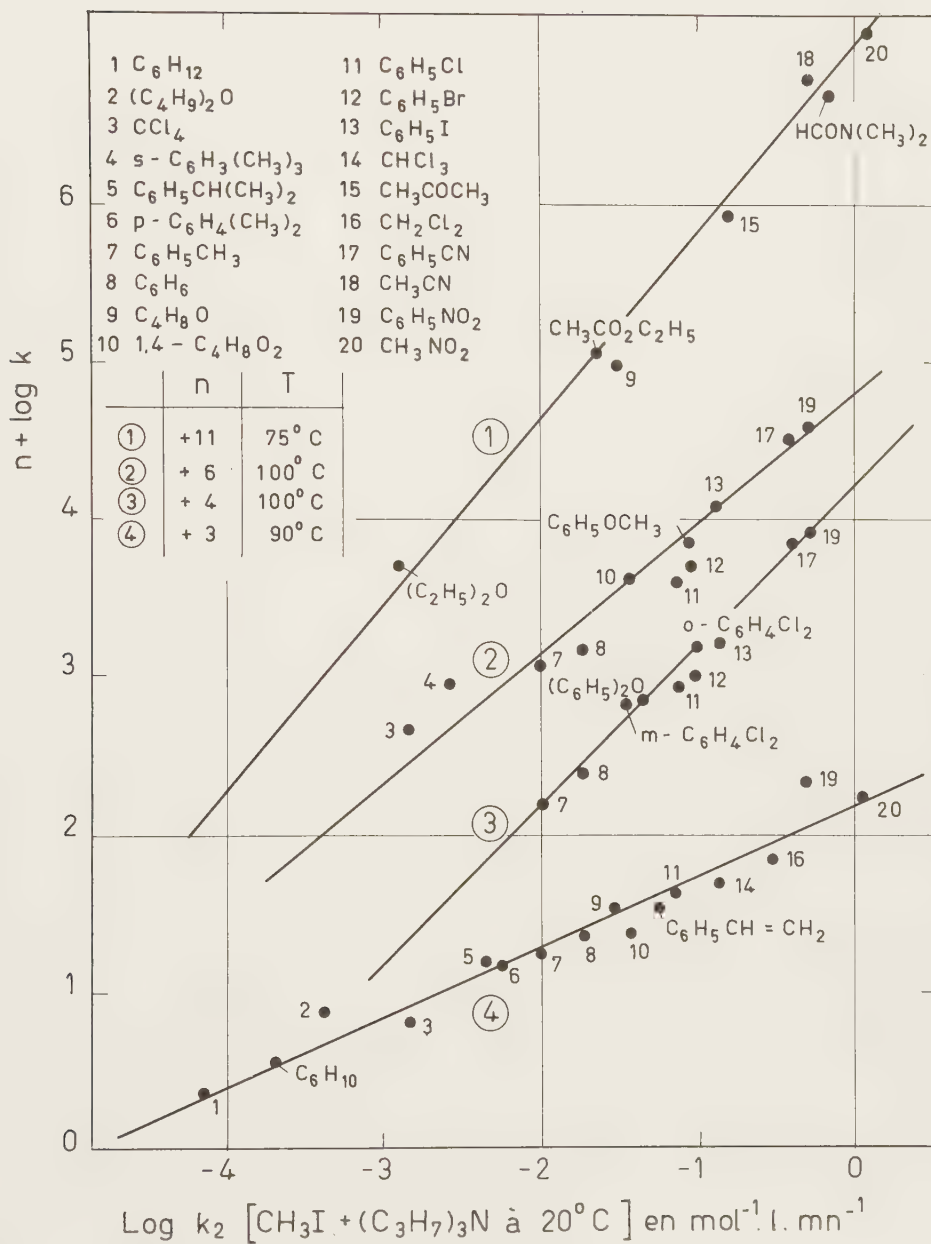


Fig. 60

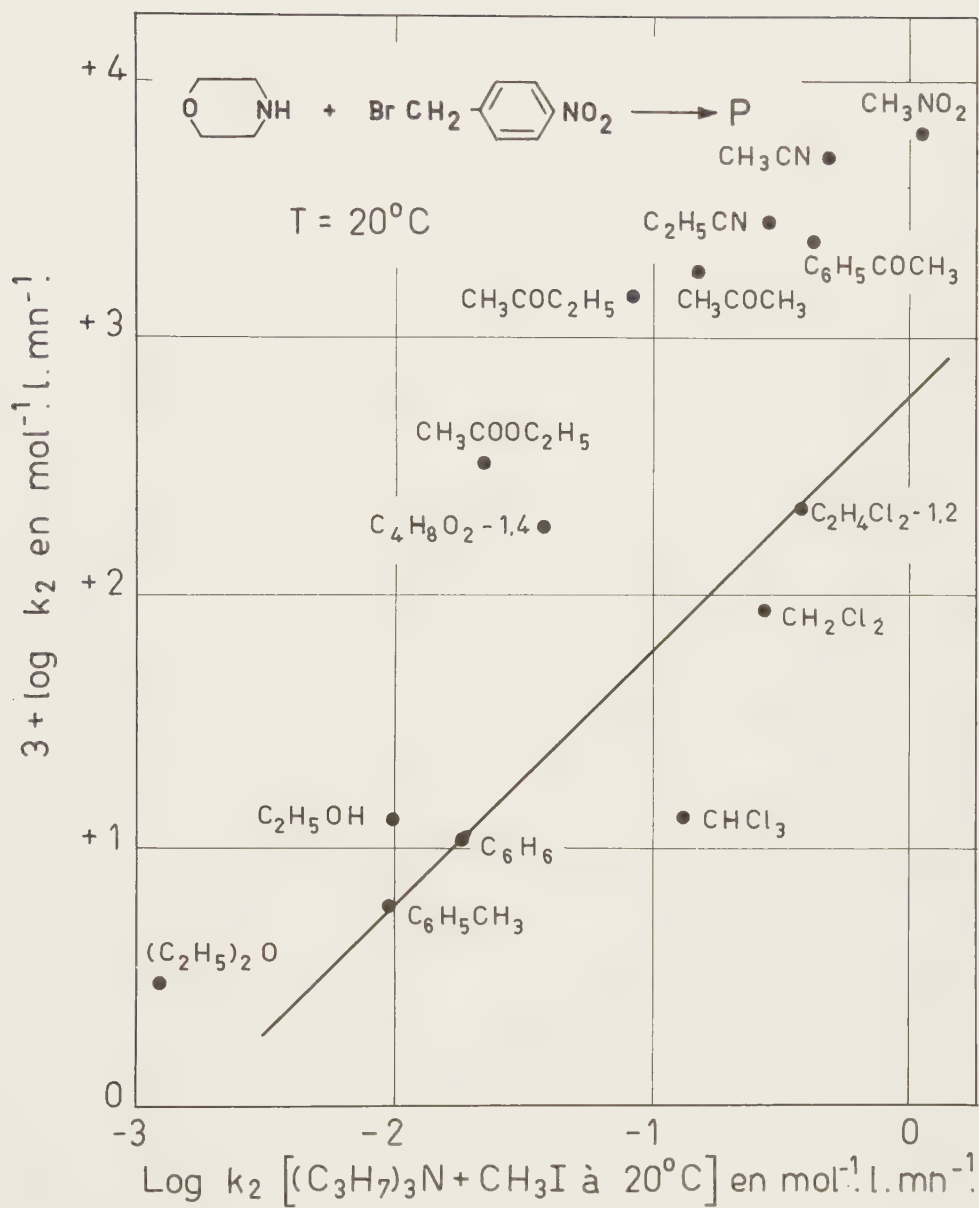


Fig. 61

C'est le cas notamment dans l'alkylation des amines secondaires (178) qui sont susceptibles d'établir des liaisons hydrogène avec le solvant. Les résultats obtenus pour ces réactifs ne révèlent plus de corrélations avec l'échelle cinétique **S**, comme le montre la figure 61. On peut toutefois tracer une droite de corrélation de pente égale à l'unité passant par les aromatiques et le 1, 2-dichloréthane qui constituent les seuls solvants indifférents de la série. Les autres solvants se partagent grossièrement en accepteurs et en donneurs de liaisons hydrogène. L'éthanol, susceptible d'agir de deux manières, se situe entre ces deux groupes. Il apparaît donc que les accepteurs sont bien plus actifs que les solvants normaux et que leur mode d'interaction avec l'amine leur confère un rôle catalytique.

En s'adressant à des réactions de schéma réactionnel et de cinétique simple ainsi qu'à des solvants réguliers dans leurs propriétés physico-chimiques, il est donc possible d'analyser l'influence des propriétés électriques du milieu sur les transformations chimiques impliquant un réarrangement électronique important.

Sur la base des résultats ainsi acquis, on a pu définir une échelle cinétique d'activité des solvants. Elle permet de vérifier rapidement, par la méthode des corrélations, si les facteurs physiques jouent, dans la réaction soumise à l'étude, un rôle prépondérant et de prévoir dans ce cas l'efficacité cinétique d'un milieu quelconque à partir de quelques données expérimentales bien choisies. Dans le cas contraire, l'absence de toute corrélation révèle l'intervention de certains effets spécifiques exercés par le solvant.

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons tenté de dégager et d'illustrer les possibilités offertes par la mesure des propriétés diélectriques statiques dans l'étude de la phase liquide. En milieu concentré, la comparaison entre les moments dipolaires intrinsèque et apparent, manifestés par un composé en phase gazeuse et liquide, ou l'examen de la variation de la constante diélectrique d'un mélange, à la lumière de la loi qui en régit l'évolution idéale, révèlent la présence d'interactions plus ou moins poussées entre molécules voisines. En milieu dilué, le comportement irrégulier d'un soluté ou d'un mélange de solutés, mis en évidence notamment par la méthode des variations continues, permet, dans les cas favorables, l'étude quantitative des autoassociations et complexations diverses qui s'établissent en solution.

Dans ces études, nous avons utilisé directement les données fournies par l'expérience, en l'occurrence les valeurs de la constante diélectrique. Leur transformation automatique en une grandeur plus complexe telle que la polarisation molaire, bien qu'elle soit généralement préconisée, présente en effet l'inconvénient d'insérer, dès l'abord, les résultats des mesures dans un modèle théorique nécessairement imparfait. Pour le traitement quantitatif des faits expérimentaux, nous nous sommes adressés à des méthodes d'interprétation et de calcul qui, tout en reposant sur des bases fondamentales qui en assurent la validité, s'avèrent d'une mise en œuvre simple et rapide; elles sont donc aisément accessibles à des laboratoires non spécialisés.

Les renseignements ainsi obtenus concernant la polarité et l'organisation de la phase liquide permettent une meilleure compréhension des effets du milieu sur les phénomènes physico-chimiques tant thermodynamiques que cinétiques. Ces diverses études sont susceptibles de guider la recherche des solvants les mieux adaptés à la réalisation efficace et sélective des séparations physiques ou des transformations chimiques. Sur le plan industriel, elles revêtent par suite une grande importance dans la conception des opérations unitaires du génie chimique et la mise au point des procédés de synthèse organique.

NOTATIONS

a	rayon d'une sphère
C	concentration analytique
$\bar{C}$	concentration connue
D	constante diélectrique
D'	constante diélectrique fictive
e	excentricité d'un ellipsoïde
$\vec{E}$	champ électrique
f	fonction ou coefficient
$\vec{F}$	champ interne
g	coefficient de KIRKWOOD
$\vec{G}, \vec{G}_\epsilon$	champ de cavité
H	enthalpie
k	constante de vitesse ; constante de BOLTZMANN
K	constante d'équilibre
l_x, l_y	axes d'un ellipsoïde de révolution
n	indice de réfraction infrarouge
N	nombre d'Avogadro
$n_i, \bar{n}_i$	nombre de molécules de i par unité de volume
p	polarisation volumique ; tension de vapeur
P	polarisation molaire
r	rapport de moments dipolaires (à dilution infinie)
$\vec{R}, \vec{R}_d, \vec{R}_{d,\epsilon}$	champ de réaction
S_x, S_y	facteur de forme
S	indice cinétique d'activité des solvants
t	temps
T	température absolue
$\vec{u}$	vecteur unitaire

v	volume
U	volume molaire
W	énergie potentielle d'un dipôle
X	concentration inconnue
Y	fraction en volume
Z	nombre de constituants d'un mélange
α	polarisabilité moléculaire
γ	angle entre deux dipôles ; coefficient cinétique
δ	gain de polarité caractérisant la formation d'un complexe
ΔD	fonction diélectrique d'excès absolue
n	nombre de molécules ; viscosité
θ	angle
$\vec{\mu}_0$	moment dipolaire intrinsèque
$\vec{\mu}$	moment dipolaire global
μ	projection du moment dipolaire global
$\delta\vec{\mu}_A, \delta\vec{\mu}_D$	incrément dipolaire spécifique
$\vec{\mu}_0$	moment intrinsèque généralisé
$\left. \begin{array}{l} \mu_a \\ (\mu_a)_\alpha \\ (\mu_a)_{\alpha, \epsilon} \end{array} \right\}$	moment dipolaire apparent
$\left. \begin{array}{l} [\mu_a]_\infty \\ [\mu_a]_\infty^\alpha \\ [\mu_a]_\infty^{\alpha, \epsilon} \end{array} \right\}$	moment dipolaire apparent à dilution infinie
ν	fréquence
$\rho, \rho_\alpha, \rho_{\alpha, \epsilon}$	rapport de moments dipolaires (en milieu concentré)
τ	temps de relaxation
χ	conductivité.

Tableau I

PROPRIETES ELECTRIQUES DE CERTAINS SOLVANTS ORGANIQUES
A L'ETAT GAZEUX OU LIQUIDE

Les valeurs des moments dipolaires en phase gazeuse, exprimées en Debye (10^{-18} u. e. s.), sont tirées des données classiques de la littérature (50, 51).

Les indices de réfraction infrarouge à 20° C des solvants organiques liquides sont calculés en majorant la polarisation électronique, pour la raie D du sodium, de 6 %, part qui représente conventionnellement la polarisation atomique. Cette procédure, également adoptée par divers auteurs, s'appuie sur l'existence de valeurs expérimentales fragmentaires (53) de la polarisation atomique qui, pour les composés organiques envisagés, demeure comprise entre 5 et 15 pour cent de la polarisation électronique.

Les constantes diélectriques statiques ont été mesurées à 20° C sur un appareil WTW DKO3 basé sur la détermination des capacités par la méthode de résonance (20).

Tableau I (suite 1)

Solvant	μ_o	D	n^2
n-Hexane	0	1.90	1.90
Benzène	0	2.28	2.28
Toluène	0.36	2.39	2.27
o-Xylène	0.60	2.57	2.29
Dichlorométhane	1.60	9.08	2.12
Chloroforme	1.07	4.80	2.18
Bromoforme	1.00	4.40	2.69
Iodure de méthyle	1.62	7.00	2.47
Bromure d'éthyle	2.03	9.50	2.12
Iodure d'éthyle	1.91	7.82	2.39
cis-Dichloréthylène	1.88	9.25	2.19
Dichloréthane-1, 2	-	10.65	2.18
Chloropropane-1	2.07	8.50	1.99
Chlorobutane-1	2.10	7.35	2.03
Fluorobenzène	1.57	5.47	2.24
Chlorobenzène	1.73	5.70	2.43
Bromobenzène	1.70	5.46	2.55
m-Dichlorobenzène	1.69	5.08	2.52
p-Fluorotoluène	2.02	6.03	2.24
p-Chlorotoluène	2.18	6.34	2.41
Ether éthylique	1.19	4.35	1.90
Tétrahydrofuranne	1.68	7.61	2.07
Furanne	0.67	2.99	2.09
Thiophène	0.47	2.74	2.45
Anisole	1.33	4.39	2.41
Phénétole	1.40	4.25	2.37
Propionaldéhyde	2.72	17.40	1.92
Benzaldéhyde	-	17.85	2.52

Tableau I (suite 2)

Solvant	μ_o	D	n^2
Acétone	2.88	21.07	1.91
Butanone-2	-	18.35	1.96
Cyclopentanone	-	13.50	2.15
Cyclohexanone	-	15.70	2.19
Acétophénone	3.03	17.65	2.47
Anhydride acétique	3.00	22.45	2.01
Acétonitrile	3.97	36.80	1.86
Propionitrile	4.04	29.42	1.93
Butyronitrile	4.07	24.90	1.99
Benzonitrile	4.40	25.65	2.46
n-Propylamine	1.23	5.34	1.99
Diéthylamine	0.92	3.83	1.99
Triéthylamine	0.66	2.43	2.03
Aniline	1.50	7.06	2.64
Pyridine	2.23	13.34	2.39
Nitrométhane	3.48	37.45	1.97
Nitroéthane	3.63	29.11	2.03
Nitrobenzène	4.25	35.75	2.54
Diméthylformamide	-	38.42	2.14
Méthanol	1.70	33.60	1.82
Ethanol	1.68	25.07	1.93
n-Butanol	1.64	17.90	2.04
Alcool benzylique	1.67	13.62	2.48
Phénol	1.41	-	-
Acide dichloracétique	-	8.30	2.24
Acétate de méthyle	1.71	6.95	1.91
Acétate d'éthyle	1.79	6.19	1.95
Benzoate d'éthyle	1.98	6.03	2.36

Tableau II

MOMENTS DIPOLAIRES DE SOLVANTS ORGANIQUES
EN MILIEU CONCENTRE

Les moments dipolaires apparents (en Debye) ont été calculés à 20° C suivant la formule d'ONSAGER (II. 11) (colonne 2) et les équations (II. 27) et (II. 62) issues des variantes théoriques basées sur la considération du champ de réaction de polarisabilité (colonne 4) et la géométrie moléculaire (colonne 7). Les valeurs correspondantes des coefficients de non idéalité diélectrique figurent dans les colonnes 3, 5 et 8.

L'excentricité (e) et la nature de l'ellipsoïde de révolution (A ou a) qui traduit la forme de la molécule (6^e colonne) ont été déterminées à l'aide des modèles de STUART et BRIEGLEB (84).

Pour les édifices présentant certains degrés de liberté on postule une excentricité nulle ou on adopte une valeur obtenue soit par analogie avec les termes précédents de la série (*), soit par moyenne sur plusieurs conformations possibles (x), soit enfin en supposant la molécule totalement dépliée (o).

Tableau II (suite 1)

Solvant	μ_a	ρ	$(\mu_a)_a$	ρ_a	e	$(\mu_a)_{a,e}$	$\rho_{a,e}$
Toluène	0.31	0.77	0.32	0.79	0.79 A	0.34	0.91
o-Xylène	0.51	0.72	0.54	0.81	0.75 A	0.57	0.92
Dichlorométhane	1.67	1.09	1.94	1.48	0.50 a	1.89	1.39
Chloroforme	1.19	1.25	1.34	1.58	0.70 a	1.26	1.40
Bromoforme	0.93	0.86	1.04	1.09	0.74 a	0.97	0.93
Bromure d'éthyle	1.88	0.86	2.19	1.17	0.72 A	2.36	1.35
Iodure d'éthyle	1.59	0.70	1.86	0.95	0.73 A	2.02	1.12
cis-Dichloréthylène	1.81	0.93	2.12	1.28	0.41 A	2.16	1.32
Dichloréthane-1, 2	2.02	-	2.37	-	0	2.37	-
Chloropropane-1	1.97	0.91	2.27	1.21	0.69 A*	2.42	1.37
Chlorobutane-1	1.94	0.85	2.22	1.12	0.69 A*	2.36	1.27
Chlorohexane-1	1.89	-	2.15	-	0.69 A*	2.28	-
Fluorobenzène	1.40	0.80	1.60	1.04	0.80 A	1.77	1.27
Chlorobenzène	1.41	0.67	1.62	0.87	0.84 A	1.83	1.12
Bromobenzène	1.32	0.61	1.52	0.80	0.85 A	1.74	1.05
m-Dichlorobenzène	1.31	0.60	1.50	0.79	0.67 A	1.60	0.90
p-Fluorotoluène	1.64	0.66	1.88	0.86	0.85 A	2.11	1.09
p-Chlorotoluène	1.65	0.57	1.92	0.77	0.87 A	2.20	1.02
Ether éthylique	1.40	1.38	1.55	1.70	0.72 a _o	1.46	1.50
Tétrahydrofuranne	1.72	1.05	1.91	1.30	0.34 A	1.93	1.33
Furanne	0.71	1.13	0.77	1.33	0.50 A	0.79	1.40
Thiophène	0.40	0.73	0.43	0.85	0.54 A	0.45	0.91
Anisole	1.17	0.77	1.32	0.98	0	1.32	0.98
Phénétole	1.24	0.78	1.39	0.99	0	1.39	0.99
Propionaldéhyde	2.71	0.99	3.18	1.37	0.50 A _x	3.26	1.44
Benzaldéhyde	2.80	-	3.40	-	0.49 A _x	3.53	-
Acétone	3.04	1.12	3.56	1.53	0.21 a	3.54	1.51
Butanone-2	3.09	-	3.61	-	0.20 a*	3.60	-
Heptanone-3	3.10	-	3.62	-	0.20 a*	3.62	-
Cyclopentanone	2.48	-	2.92	-	0	2.92	-
Cyclohexanone	2.87	-	3.40	-	0	3.40	-
Acétophénone	3.03	1.00	3.68	1.48	0.30 A _x	3.72	1.51
Anhydride acétique	3.47	1.34	4.10	1.86	0	4.10	1.86
Acétonitrile	3.48	0.77	4.07	1.06	0.74 A	4.44	1.25
Propionitrile	3.54	0.77	4.16	1.06	0.77 A	4.56	1.28
Butyronitrile	3.56	0.76	4.20	1.06	0.77 A*	4.61	1.28
Benzonitrile	3.48	0.62	4.25	0.93	0.86 A	4.95	1.27
Cyanure de benzyle	3.16	-	3.81	-	0.74 A _x	4.19	-

Tableau II (suite 2)

Solvant	μ_a	ρ	$(\mu_a)\alpha$	$\rho\alpha$	e	$(\mu_a)_{\alpha,\epsilon}$	$\rho_{\alpha,\epsilon}$
n-Propylamine	1.40	1.31	1.58	1.65	0.62 ao	1.51	1.50
Diéthylamine	1.20	1.69	1.32	2.06	0.61 ao	1.27	1.91
Triéthylamine	0.68	1.06	0.73	1.22	0	0.73	1.22
Aniline	1.46	0.86	1.72	1.32	0.65 A	1.83	1.49
Pyridine	2.20	0.97	2.62	1.39	0.67 A	2.82	1.60
Nitrométhane	3.47	0.99	4.10	1.38	0.47 A	4.21	1.47
Nitroéthane	3.45	0.90	4.09	1.27	0.56 A	4.26	1.38
Nitrobenzène	4.06	0.91	5.00	1.39	0.80 A	5.69	1.79
Diméthylformamide	4.02	-	4.83	-	0.63 A	5.13	-
Eau	3.06	2.74	3.59	3.77	0.31 a	3.54	3.67
Méthanol	2.85	2.80	3.45	4.11	0.28 a	3.41	4.00
Ethanol	2.96	3.11	3.48	4.31	0	3.48	4.31
n-Butanol	3.01	3.37	3.55	4.69	0	3.55	4.69
Alcool benzylique	2.46	2.18	2.96	3.16	0	2.96	3.16
Acide acétique	1.32	-	1.50	-	0	1.50	-
Acide dichloracétique	1.75	-	2.04	-	0	2.04	-
Acide trifluoracétique	1.98	-	2.20	-	0	2.20	-
Acétate de méthyle	1.70	0.99	1.93	1.27	0	1.93	1.27
Acétate d'éthyle	1.73	0.93	1.95	1.19	0	1.95	1.19
Benzoate d'éthyle	1.79	0.82	2.09	1.12	0	2.09	1.12

Tableau III

VALEURS DES FACTEURS GEOMETRIQUES
POUR DIVERSES EXCENTRICITES

e	S_x^A	S_x^a	e	S_x^A	S_x^a
0	0.3333	0.3333	0.70	0.2480	0.4263
0.20	0.3293	0.3397	0.75	0.2309	0.4468
0.40	0.3094	0.3566	0.80	0.2100	0.4757
0.60	0.2731	0.3945	0.85	0.1876	0.5124
0.65	0.2628	0.4090	0.90	0.1488	0.5649

Tableau IV

FORMULES DE CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES
EN SOLUTION DILUEE

S : solvant apolaire ; N : soluté polaire ; $\mathcal{V}_N$ et n_N^2 : volume molaire en litre et indice de réfraction infrarouge du liquide polaire N ; $[\mu_a]_\infty$: moment dipolaire apparent de N à dilution infinie, en Debye.

Modèle théorique

DEBYE

$$(A) \quad D_S \neq n_N^2 \quad [\mu_a^2]_\infty = \frac{9kT}{4\pi N} \mathcal{V}_N \cdot \frac{3}{(D_S + 2)^2} \cdot \left[\left[\frac{dD}{dY_N} \right]_0 - \frac{(n_N^2 - D_S)(D_S + 2)}{(n_N^2 + 2)} \right]$$

$$(A') \quad D_S = n_N^2 \quad [\mu_a^2]_\infty = \frac{9kT}{4\pi N} \mathcal{V}_N \cdot \frac{3}{(D_S + 2)^2} \cdot \left[\frac{dD}{dY_N} \right]_0$$

ONSAGER

$$(B) \quad D_S \neq n_N^2 \quad [\mu_a^2]_\infty = \frac{9kT}{4\pi N} \mathcal{V}_N \cdot \frac{(2D_S + n_N^2)^2}{D_S (n_N^2 + 2)^2} \cdot \left[\frac{1}{3D_S} \left[\frac{dD}{dY_N} \right]_0 - \frac{(n_N^2 - D_S)}{2D_S + n_N^2} \right]$$

$$(B') \quad D_S = n_N^2 \quad [\mu_a^2]_\infty = \frac{9kT}{4\pi N} \mathcal{V}_N \cdot \frac{3}{(D_S + 2)^2} \cdot \left[\frac{dD}{dY_N} \right]_0$$

ONSAGER MODIFIE

Champ de réaction de polarisabilité

$$(C) \quad D_S \neq n_N^2 \quad [\mu_a^2]_\infty^d = \frac{9kT}{4\pi N} \mathcal{V}_N \cdot \frac{3 (2D_S + n_N^2)^2}{(2D_S + 1)^2 (n_N^2 + 2)^2} \cdot \left[\frac{2D_S^2 + 1}{3D_S} \cdot \left[\frac{dD}{dY_N} \right]_0 \right. \\ \left. - \frac{2 (D_S - 1)^2}{9D_S^2} \left[\frac{dn}{dY_N} \right]_0 - \frac{(n_N^2 - D_S) (2D_S + 1)^2}{3D_S (2D_S + n_N^2)} \right]$$

Tableau IV (suite 1)

$$(C') \quad D_S = n_N^2 \left[\mu_a^2 \right]_{\infty}^{\alpha} = \frac{9kT}{4\pi N} U_N \frac{3}{(D_S + 2)^2} \cdot \frac{3(2D_S^2 + 1)}{(2D_S + 1)^2} \cdot \left[\frac{dD}{dY_N} \right]_0$$

Champ de réaction de polarisabilité + forme moléculaire

$$(D) \quad D_S \neq n_N^2 \left[\mu_a^2 \right]_{\infty}^{\alpha, \epsilon} = \frac{9kT}{4\pi N} U_N \cdot \frac{1}{3 f_G} \cdot \left[1 - \frac{2(D_S - 1)(n_N^2 - 1)}{(2D_S + 1)(n_N^2 + 2)} f_d f_R \right]^2 \cdot$$

$$\left[\frac{2D_S^2 + 1}{3D_S^2} \cdot \left[\frac{dD}{dY_N} \right]_0 - \frac{2(D_S - 1)^2}{9D_S^2} \cdot \left[\frac{dn^2}{dY_N} \right]_0 - \frac{(n_N^2 - D_S)(2D_S + 1)^2}{3D_S(2D_S + n_N^2)} \right]$$

$$(D') \quad D_S = n_N^2 \left[\mu_a^2 \right]_{\infty}^{\alpha, \epsilon} = \frac{9kT}{4\pi N} U_N \cdot \frac{1}{3 f_G} \cdot \left[1 - \frac{2(D_S - 1)^2}{(2D_S + 1)(D_S + 2)} f_d f_R \right]^2 \cdot$$

$$\frac{2D_S^2 + 1}{3D_S^2} \cdot \left[\frac{dD}{dY_N} \right]_0$$

Tableau V

MOMENTS DIPOLAIRES DE SOLUTES ORGANIQUES
EN MILIEU APOLAIRE

Les moments dipolaires apparents à dilution infinie (en Debye) dans divers solvants apolaires ont été calculés, suivant la forme sphérique ($e = 0$) ou ellipsoïdale ($e \neq 0$) du soluté (tableau II, 6^e colonne), à l'aide des formules (C) et (D) du tableau IV.

Les moments intrinsèques déterminés dans le cyclohexane ont été obtenus par application de la formule (II. 70) :

$$[\mu_o]_{C_6H_{12}} = \frac{[\mu_a]_{\infty}}{\sqrt{g_{\infty}}}$$

La valeur moyenne du rapport r entre les moments dipolaires intrinsèques dans le cyclohexane et en phase gazeuse est de 1,02.

Tableau V (suite 1)

Solvant apolaire Soluté	C_6H_{12}				CCl_4^*	C_6H_6
	$\left[\frac{dD}{dY_N}\right]_0$	$[\mu_a]_\infty$	$[\mu_o]_{C_6H_{12}}$	r	$[\mu_a]_\infty$	$[\mu_a]_\infty$
Toluène	0.33	0.32	0.33	0.92		
o-Xylène	0.53	0.58	0.60	1.00		
Dichlorométhane	4.60	1.62	1.60	1.00	1.64	
Chloroforme	2.04	1.15	1.12	1.05	1.13	
Bromoforme	1.72	0.90	0.87	0.87		
Iodure de méthyle ($e_A = 0.78$)	4.20	1.56	1.61	1.00		
Bromure d'éthyle	5.66	2.14	2.19	1.08	2.17	2.18
Iodure d'éthyle	4.70	1.89	1.94	1.02		
cis-Dichloréthylène	5.07	1.89	1.91	1.02	1.99	
Dichloréthane-1, 2	-	-	-	-	1.53	
Dibrométhane-1, 2 ($e = 0$)	-	-	-	-	0.92	
s-Tétrachloréthane ($e = 0$)	-	-	-	-	1.64	
Chloropropane-1	4.90	2.14	2.19	1.06		
Chlorobutane-1	4.16	2.13	2.18	1.04	2.18	
Dichlorobutane-1, 4 ($e = 0$)	-	-	-	-	2.06	
Fluorobenzène	2.81	1.61	1.68	1.07		
Chlorobenzène	3.20	1.76	1.83	1.06	1.77	
Bromobenzène	3.06	1.70	1.77	1.04		
Iodobenzène ($e_A = 0.87$)	-	-	-	-	1.56	
m-Dichlorobenzène	2.71	1.59	1.64	0.97		
p-Fluorotoluène	3.60	2.03	2.11	1.04		
p-Chlorotoluène	4.02	2.16	2.26	1.04		
Ether éthylique	1.52	1.26	1.22	1.02	1.36	1.32
Tétrahydrofuranne	4.30	1.84	1.85	1.10		
Furanne	0.81	0.73	0.72	1.07		
Thiophène	0.66	0.44	0.43	0.92		
Anisole	2.01	1.30	1.30	0.98	1.32	
Phénétole	1.91	1.37	1.37	0.98		
Propionaldéhyde	10.2	2.75	2.72	1.00		
Benzaldéhyde	10.7	3.04	3.00	-		3.21
Acétone	11.4	2.91	2.90	1.01	3.09	3.04
Butanone-2	9.55	2.92	2.91	-		
Phényl-1-Propanone-2($e = 0$)	-	-	-	-	2.91	
Cyclopentanone	10.8	3.03	3.03	-	3.21	

Tableau V (suite 2)

Solvant apolaire Soluté	$\left[\frac{dD}{dY_N} \right]_0$	C_6H_{12}			CCl_4^*	C_6H_6
		$[\mu_a]_\infty$	$[\mu_o]_{C_6H_{12}}$	r	$[\mu_a]_\infty$	$[\mu_a]_\infty$
Cyclohexanone	10.4	3.18	3.18	-	3.39	
Acétophénone	8.80	3.00	2.99	0.99	3.16	
Acétylacétone	-	-	-	-	3.32	
Anhydride acétique	11.9	3.18	3.18	1.06		
Acétonitrile	22.4	3.64	3.75	0.94	4.00	3.99
Propionitrile	20.5	3.99	4.11	1.02		4.19
Butyronitrile	17.3	4.05	4.17	1.02		4.21
Benzonitrile	17.6	4.51	4.71	1.07	4.61	4.61
n-Propylamine	2.15	1.28	1.25	1.01		
Diéthylamine	1.18	1.07	1.04	1.13		
Triéthylamine	0.37	0.70	0.70	1.06		
Tripopylamine (e = 0)	-	-	-	-		0.69
Aniline	3.22	1.52	1.55	1.03		
Pyridine	7.12	2.34	2.39	1.07		2.42
Nitrométhane	20.0	3.34	3.34	0.96	3.56	3.49
Nitroéthane	18.4	3.65	2.65	1.01		
Nitrobenzène	19.2	4.41	4.56	1.07	4.49	4.55
Diméthylformamide	-	-	-	-	4.41	4.35
Méthanol	-	-	-	-	1.80	
Ethanol	5.00	1.72	1.72	1.02		
n-Butanol	3.30	1.71	1.71	1.04		
Alcool benzylique	3.34	1.68	1.68	1.01		
Phénol (e = 0)	2.50	1.37	1.37	0.97		
Acétate de méthyle	3.86	1.78	1.78	1.04		
Acétate d'éthyle	3.65	1.89	1.89	1.05	2.03	1.98
Benzoate d'éthyle	3.18	1.98	1.98	1.00	2.06	
Malonate d'éthyle (e = 0)	-	-	-	-	1.80	

* Mesures effectuées par Ch. LASSAU (15).

Tableau VI

COMPORTEMENT DIELECTRIQUE
DE DIVERS COMPOSES HYDROXYLES ORGANIQUES
EN MILIEU APOLAIRE

Les constantes diélectriques ont été mesurées avec un dipôlemètre D. M. 01 (WTW) équipé de cellules de précision thermostatisées ; elles sont données sous forme de la différence ($\Delta D = D_{\text{exp}} - D_S$) entre la constante diélectrique de la solution et celle du solvant (S). Les concentrations des solutés (A) sont exprimées en mol. l⁻¹.

A. Influence de la nature du soluté (T = 25° C)

n-C ₄ H ₉ OH Solvant : C ₆ H ₁₂ ; D _S = 2.015			C ₆ H ₅ OH Solvant : C ₆ H ₆ ; D _S = 2.274			CBr ₃ COOH Solvant : C ₆ H ₆ ; D _S = 2.274		
C _A	ΔD	$\Delta D/C_A$	C _A	ΔD	$\Delta D/C_A$	C _A	ΔD	$\Delta D/C_A$
0.02	0.0061	0.305	0.02	0.0054	0.270	0.012	0.0051	0.425
0.04	0.0121	0.302	0.04	0.0108	0.270	0.024	0.0096	0.400
0.06	0.0176	0.294	0.06	0.0165	0.275	0.036	0.0142	0.394
0.08	0.0219	0.274	0.08	0.0234	0.292	0.060	0.021	0.350
0.10	0.0256	0.256	0.10	0.0297	0.297	0.096	0.031	0.324
0.12	0.0289	0.241	0.16	0.0477	0.298	0.120	0.036	0.300
0.16	0.0362	0.226	0.20	0.0616	0.308	0.144	0.042	0.296
0.20	0.0436	0.218	0.24	0.0741	0.309	0.168	0.048	0.286
0.24	0.0509	0.212	0.28	0.0885	0.316	0.216	0.059	0.273
0.28	0.0579	0.207	0.32	0.1030	0.322	0.240	0.063	0.262

Tableau VI (suite 1)

B. Influence du milieu (T = 25° C)				C. Influence de la température			
A = (CH ₃) ₃ COH				A = CF ₃ COOH ; S = C ₆ H ₁₂			
S = C ₆ H ₁₂ D _S = 2.015		S = C ₆ H ₆ D _S = 2.274		T = 55° C D _S = 1.973		T = 25° C D _S = 2.015	
C _A	ΔD	C _A	ΔD	10 ² C _A	ΔD	10 ² C _A	ΔD
0.02	0.0062	0.02	0.0072	0.96	0.0025	0.93	0.0024
0.04	0.0118	0.04	0.0138	1.92	0.0041	1.61	0.0031
0.06	0.0167	0.06	0.0194	2.88	0.0052	2.61	0.0037
0.08	0.0205	0.08	0.0252	3.84	0.0060	4.14	0.0045
0.10	0.0240	0.10	0.0318	5.76	0.0081	6.00	0.0054
0.12	0.0277	0.12	0.0386	7.68	0.0096	8.00	0.0062
0.16	0.0348	0.16	0.0504	9.60	0.0113	10.0	0.0070
0.20	0.0414	0.20	0.0634	11.52	0.0127	12.0	0.0080
0.24	0.0468	0.24	0.0759	15.36	0.0155	16.0	0.0095
0.28	0.0516	0.28	0.0880	19.20	0.0176	20.0	0.0105

Tableau VII

DETERMINATION DU MOMENT DIPOLAIRE
DES ESTERS D'ACIDES CARBOXYLIQUES

La nature de l'ester (E) et son volume figurent dans les deux premières colonnes ; la troisième en donne l'indice de réfraction dans l'infrarouge, calculé à partir des valeurs enregistrées dans le visible. Les 4^e et 5^e colonnes indiquent la nature du solvant et la valeur de sa constante diélectrique. Dans la 7^e figure la pente de la droite représentant, à faible concentration ($C_E < 0,30 \text{ mol. l}^{-1}$), la variation de la constante diélectrique de la solution en fonction de la fraction volumétrique de l'ester : $(dD/dY_E)_0 = D'_E - DS$. La constante diélectrique fictive de l'ester pur (D'_E) est présentée dans la huitième colonne en regard de la constante diélectrique vraie (mesurée à 20° C). Le moment dipolaire du soluté est calculé d'après l'expression (C) du tableau IV.

Tableau VII (suite 1)

Ester	σ_E (25°C)	n^2_E (25°C)	Solvant	D_S	T (°C)	$\left[\frac{dD}{dY}\right]_0$	D'_E	D_E (20°C)	μ
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	0.080	1.91	C_6H_{12}	2.015	25	3.86	5.88	6.95	1.
"	"	"	C_6H_6	2.274	25	4.20	6.47	"	1.
"	"	"	C_6H_6	2.216	55	3.70	5.92	"	1.
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.098	1.95	C_6H_6	2.284	20	4.00	6.28	6.19	1.
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOCH}_3$	0.134	2.00	C_6H_6	2.274	25	2.60	4.87	-	1.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.144	2.36	C_6H_6	2.274	25	3.36	5.63	6.03	2.
$\text{CH}_2\text{ClCOOCH}_3$	0.088	2.09	C_6H_{12}	2.015	25	7.21	9.22	14.52	2.
"	"	"	C_6H_6	2.274	25	8.60	10.87	"	2.
"	"	"	CCl_4	2.228	25	7.77	10.00	"	2.
$\text{CHCl}_2\text{COOCH}_3$	0.104	2.17	C_6H_{12}	2.015	25	5.80	7.82	12.57	2.
"	"	"	C_6H_6	2.274	25	6.50	8.77	"	2.
"	"	"	$s\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	2.266	25	6.42	8.69	"	2.
"	"	"	CCl_4	2.228	25	6.17	8.40	"	2.
$\text{CHCl}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.123	2.15	C_6H_6	2.274	25	6.87	9.14	-	2.
$\text{CCl}_3\text{COOCH}_3$	0.120	2.20	C_6H_{12}	2.015	25	5.00	7.02	8.73	2.
"	"	"	C_6H_6	2.274	25	5.40	7.67	"	2.
"	"	"	C_6H_6	2.245	40	5.08	7.32	"	2.
"	"	"	C_6H_6	2.216	55	4.76	6.98	"	2.

Tableau VII (suite 2)

Ester	σ_E (25° C)	n_E^2 (25° C)	Solvant	D_S	T (° C)	$\left[\frac{dD}{dY}_E\right]_0$	D'_E	D_E (20° C)	μ_E
CCl_3COOCH_3	0.120	2.20	$m-C_6H_4(CH_3)_2$	2.359	25	5.35	7.71	"	2.42
"	"	"	$s-C_6H_3(CH_3)_3$	2.266	25	5.54	7.81	"	2.46
$CCl_3COOC_2H_5$	0.139	2.19	C_6H_6	2.274	25	5.65	7.92	-	2.72
CF_3COOCH_3	0.101	1.73	C_6H_{12}	2.015	25	7.75	9.77	-	2.90
"	"	"	C_6H_6	2.274	25	8.40	10.67	-	2.99
"	"	"	C_6H_6	2.216	55	7.10	9.37	-	2.98

Tableau VIII

ETUDE DE LA DIMERISATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES
DANS LE CYCLOHEXANE (128)

Les mesures diélectriques ont été effectuées sur un dipôlemètre DM 01 (WTW), modifié de façon à en accroître la sensibilité. A cette fin, on a procédé notamment au montage de deux capacités additionnelles de 91 pF et 100 pF placées respectivement en série avec la cellule de mesure et en parallèle avec le condensateur variable du circuit de référence. La cellule de mesure, thermostatisée avec soin, est caractérisée par une capacité de 320 pF et un volume utile de 95 ml. A titre d'indication les 4 500 divisions du condensateur variable de mesure correspondent à une modification de la constante diélectrique de l'ordre de 0,02 unité.

A. Acide trichloracétique

$$D'_M = 8.20 ; \epsilon_A = 0.098 ; T = 25^\circ \text{C.}$$

$10^2 \cdot C_A$	$10^3 (D - D_S)$	$\frac{(D - D_S)}{C_A}$	$\sqrt{\frac{1}{C_A}}$	$10^2 X_D$	$10^2 X_M$	K_D
0.42	0.75	0.179	15.4	0.160	0.100	1600
0.70	1.10	0.157	12.0	0.280	0.140	1430
1.06	1.45	0.137	9.7	0.443	0.174	1470
1.40	1.80	0.128	8.5	0.597	0.206	1400
1.62	1.90	0.117	7.8	0.705	0.210	1600
2.09	2.35	0.112	6.9	0.922	0.246	1520
2.43	2.50	0.103	6.4	1.090	0.250	1740
2.79	2.90	0.104	6.0	1.248	0.294	1450
3.64	3.50	0.096	5.3	1.652	0.336	1460
5.06	4.70	0.093	4.5	2.315	0.430	1250

$$D'_D = 2.47 ; K_D = 1500$$

Tableau VIII (suite 1)

B. Acide trifluoracétique

$$D'_M = 12.42 ; \alpha_A = 0.076 ; T = 25^\circ \text{C}$$

$10^2 \cdot C_A$	$10^3 (D - D_S)$	$\frac{(D - D_S)}{C_A}$	$\sqrt{\frac{1}{C_A}}$	$10^2 X_D$	$10^2 X_M$	K_D
0.45	1.63	0.362	14.9	0.117	0.216	250
0.93	2.45	0.264	10.4	0.298	0.334	270
1.36	2.86	0.210	8.6	0.480	0.400	300
1.61	3.13	0.194	7.9	0.584	0.442	300
2.61	3.70	0.142	6.2	1.031	0.548	340
3.11	4.06	0.131	5.7	1.249	0.612	330
3.94	4.46	0.113	5.0	1.626	0.688	340
4.14	4.48	0.108	4.9	1.716	0.708	340
5.31	4.85	0.091	4.3	2.260	0.790	360
6.00	5.40	0.090	4.1	2.565	0.870	340

$$D'_D = 1,62 ; K_D = 320$$

F. THYRION et D. DECROOCQ, C.R. Acad. Sci. 260, 2797 (1965)

Tableau IX

INFLUENCE DU SUBSTITUANT, DU MILIEU ET DE LA TEMPERATURE
SUR LA DIMERISATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES

Pour chacun des cas étudiés, la concentration en acide (en mol. l⁻¹) est portée dans la première colonne. Dans la seconde figure la différence ΔD entre la constante diélectrique de la solution et celle du solvant apolaire. Les trois dernières colonnes donnent respectivement les concentrations en dimère et monomère ainsi que la constante de dimérisation K_D en l. mol⁻¹.

A. Influence de la nature de l'acide

Solvant : C₆H₆ ; T = 25° C

Acide : CF ₃ COOH					Acide : CCl ₃ COOH				
$D'_M = 13.46$; $D'_D = 1.62$; $\epsilon_A = 0.076$					$D'_M = 9.03$; $D'_D = 2.50$; $\epsilon_A = 0.098$				
C _A	ΔD	10 ² X _D	10 ² X _M	K _D	C _A	ΔD	10 ² X _D	10 ² X _M	K _D
0.02	0.015	0.11	1.78	3.5	0.02	0.011	0.17	1.66	6.5
0.04	0.027	0.38	3.24	3.6	0.04	0.019	0.58	2.84	7.2
0.06	0.037	0.77	4.46	3.9	0.06	0.026	1.07	3.86	7.2
0.08	0.046	1.21	5.58	3.9	0.08	0.032	1.64	4.72	7.4
0.10	0.055	1.65	6.70	3.7	0.10	0.037	2.28	5.44	7.7
0.12	0.063	2.16	7.68	3.7	0.12	0.043	2.85	6.30	7.2
0.16	0.078	3.20	9.60	3.5	0.16	0.053	4.14	7.72	7.0
0.20	0.092	4.30	11.40	3.3	0.20	0.062	5.49	9.02	6.8
0.24	0.104	5.55	12.90	3.3	0.24	0.070	6.95	10.10	6.8
0.28	0.116	6.76	14.48	3.2	0.28	0.079	8.31	11.38	6.4
			K _D = 3.5					K _D = 7.0	

Tableau IX (suite 1)

Acide : CHCl_2COOH					Acide : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$				
$D'_M = 10.58$; $D'_D = 3.75$; $\mathcal{U}_A = 0.083$					$D'_M = 6.40$; $D'_D = 3.16$; $\mathcal{U}_A = 0.097$				
C_A	ΔD	$10^2 X_D$	$10^2 X_M$	K_D	C_A	ΔD	$10^2 X_D$	$10^2 X_M$	K_D
0.02	0.009	0.42	1.16	31	0.01	0.0020	0.32	0.36	250
0.04	0.017	0.93	2.14	20	0.02	0.0037	0.75	0.50	300
0.06	0.023	1.61	2.78	21	0.03	0.0046	1.18	0.64	290
0.08	0.028	2.39	3.22	23	0.04	0.0057	1.64	0.72	320
0.10	0.034	3.08	3.84	21	0.06	0.0082	2.52	0.96	270
0.12	0.039	3.84	4.32	21	0.08	0.0105	3.42	1.16	260
0.16	0.049	5.40	5.20	20	0.10	0.0127	4.35	1.30	260
0.20	0.059	6.95	6.10	19	0.12	0.0150	5.26	1.48	240
0.24	0.069	8.51	6.98	18	0.16	0.0194	7.11	1.78	230
0.28	0.079	10.10	7.80	17	0.20	0.0234	9.02	1.96	240
		$K_D = 21$					$K_D = 270$		

Tableau IX (suite 2)

B. Influence du milieu (T = 25° C)

Acide : CCl_3COOH					Acide : CF_3COOH				
Solvant : $s\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ $D'_M = 9.19$; $D'_D = 2.50$; $\sigma_A = 0.098$					Solvant : C_6H_6 (40 % vol.) + C_6H_{12} (60 %) $D'_M = 12.84$; $D'_D = 1.62$; $\sigma_A = 0.076$				
C_A	ΔD	$10^2 X_D$	$10^2 X_M$	K_D	C_A	ΔD	$10^2 X_D$	$10^2 X_M$	K_D
0.04	0.023	0.31	3.38	2.7	0.02	0.013	0.19	1.62	7.3
0.06	0.032	0.66	4.68	3.0	0.04	0.021	0.68	2.34	12.4
0.08	0.040	1.08	5.84	3.2	0.06	0.026	1.34	3.32	12.2
0.10	0.048	1.51	6.98	3.1	0.08	0.031	2.00	4.00	12.5
0.12	0.055	2.02	7.96	3.2	0.10	0.036	2.68	4.64	12.5
0.16	0.067	3.16	9.68	3.4	0.12	0.042	3.27	5.46	11.0
0.20	0.079	4.32	11.36	3.4	0.16	0.049	4.76	6.48	11.4
0.24	0.090	5.55	12.90	3.3	0.20	0.055	6.33	7.34	11.8
0.28	0.101	6.78	14.44	3.2	0.24	0.063	7.77	8.48	10.9
0.32	0.111	8.05	15.90	3.2	0.28	0.070	9.30	9.40	10.6
			$K_D = 3.1$					$K_D = 11.5$	

Tableau IX (suite 3)

C. Influence de la températureAcide : CH_3COOH ; Solvant : C_6H_6

T : 25° C					T : 55° C				
$D'_M = 8.33$; $D'_D = 2.69$; $\sigma_A = 0.057$					$D'_M = 7.65$; $D'_D = 2.55$; $\sigma_A = 0.059$				
C_A	ΔD	$10^2 X_D$	$10^2 X_M$	K_D	$10^2 C_A$	ΔD	$10^2 X_D$	$10^2 X_M$	K_D
0.01	0.0011	0.37	0.26	550	0.96	0.0016	0.25	0.46	120
0.02	0.0017	0.81	0.38	560	1.92	0.0027	0.58	0.76	100
0.03	0.0023	1.26	0.48	550	2.88	0.0036	0.94	1.00	90
0.04	0.0028	1.72	0.56	550	3.84	0.0043	1.34	1.16	100
0.05	0.0033	2.18	0.64	530	4.80	0.0050	1.73	1.34	100
0.06	0.0037	2.65	0.70	540	5.76	0.0056	2.16	1.44	100
0.08	0.0046	3.59	0.82	540	7.68	0.0066	3.02	1.64	110
0.10	0.0054	4.55	0.90	560	9.60	0.0073	3.91	1.78	120
0.12	0.0063	5.49	1.02	530	11.52	0.0079	4.83	1.86	140
0.16	0.0078	7.40	1.20	510	13.44	0.0090	5.69	2.06	130
			$K_D = 540$					$K_D = 110$	

Tableau X

ETUDE DE LA DIMERISATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES
EN MILIEU APOLAIRE
TABLEAU SYNOPTIQUE

Les données expérimentales pour un certain nombre de systèmes solvant-soluté sont présentées dans les tableaux VIII et IX. Les quatres premières colonnes donnent la nature de l'acide et son volume molaire (en l.), le carré de son indice de réfraction infrarouge et, pour les termes liquides, la constante diélectrique à 25° C. Dans la cinquième colonne figure la nature du solvant et dans les suivantes les constantes diélectriques et les moments dipolaires des formes monomères et dimères dans le solvant considéré, calculés d'après l'expression (C) du tableau IV.

Les valeurs de D_D' soulignées (8^e colonne) ont été obtenues à partir des résultats expérimentaux par la méthode d'itération indiquée; elles servent de base pour l'estimation des autres. Le domaine de stabilité de la constante de dimérisation ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$) est donné en concentration d'acide ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) compté comme monomère; au-delà, la formation d'agrégats plus polaires entraîne une chute de la constante de dimérisation apparente.
T = 25° C.

Tableau X (suite 1)

Acide	σ_A	n_A^2	D_A	Solvant	D'_M	μ_M	D'_D	μ_D	Domaine	K_D
CH_3COOH	0.057	1.95	6.25	C_6H_{12}	7.50	1.78	<u>2.59</u>	0.85	0-0.05	21 000
"	"	"	"	C_6H_6	8.33	1.86	<u>2.69</u>	0.88	0-0.20	540
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	0.110	2.03	-	C_6H_6	5.55	1.89	<u>2.37</u>	0.79	0-0.16	1000
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	0.097	2.47	-	C_6H_6	6.40	1.82	<u>3.16</u>	1.23	0-0.20	270
CH_2ClCOOH	0.066	2.18	-	CCl_4	12.94	2.52	<u>4.99</u>	2.16	0-0.05	1500
"	"	"	-	C_6H_6	14.13	2.68	5.01	"	0-0.12	110
CHCl_2COOH	0.083	2.25	8.40	C_6H_{12}	9.28	2.36	<u>3.67</u>	1.50	0-0.05	3 000
"	"	"	"	CCl_4	10.14	2.41	<u>3.74</u>	1.49	0-0.05	680
"	"	"	"	C_6H_6	10.58	2.49	3.75	"	0-0.20	21
"	"	"	"	$s\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	10.54	2.48	3.75		0-0.24	14
CCl_3COOH	0.098	2.28	"	C_6H_{12}	8.20	2.34	<u>2.47</u>	0.64	0-0.05	1500
"	"	"	"	C_6H_6	9.03	2.43	2.50		0-0.28	7.0
"	"	"	"	$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	9.05	2.42	2.50		0-0.32	4.0
"	"	"	"	$s\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	9.19	2.46	2.50		0-0.40	3.1
CF_3COOH	0.076	1.70	8.75	C_6H_{12}	12.42	2.90	<u>1.62</u>	0.00	0-0.10	320
"	"	"	"	C_6H_6	13.46	2.99	1.62	0.00	0-0.32	3.5
"	"	"	"	$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_6\text{H}_6$						
"	"	"	"	20 % vol.	12.63	2.92	1.62	0.00	0-0.24	29
"	"	"	"	40 % vol.	12.84	2.94	1.62	0.00	0-0.28	12
"	"	"	"	60 % vol.	13.05	2.96	1.62	0.00	0-0.28	6.9
"	"	"	"	80 % vol.	13.25	2.98	1.62	0.00	0-0.32	4.5

Tableau XI

ETUDE DU COMPLEXE PYRIDINE-IODE
 PAR MESURE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DES SOLUTIONS.
 APPLICATION DE LA METHODE DES VARIATIONS CONTINUES

Solvant : S = C_6H_6 ; $D_S = 2.274$; $T = 25^\circ C$

Y_I et Y_{II} représentent les fractions volumétriques des solutions contenant soit le soluté A (I) soit le soluté B(II) ; A et B désignent respectivement l'iode et la pyridine ; D_I et D_{II} sont les constantes diélectriques des solutions contenant les solutés isolément. La valeur théorique de la constante diélectrique est définie par :

$$D_{th} = D_I(1 - Y_{II}) + D_{II}Y_{II}$$

La validité de l'interprétation résulte de la comparaison de la fonction d'excès expérimentale (ΔD_{exp}) avec la valeur calculée (ΔD_{calc}) en adoptant pour l'effet propre du complexe et pour sa constante de formation les résultats de l'analyse :

$$\delta_{AB} = 4.86 \text{ et } K_{AB} = 80 \text{ mol}^{-1}.l$$

Tableau XI (suite 1)

A. Détermination de la composition
et de la constante de formation du complexe

Y_{II} désigne la fraction volumétrique de la solution d'amine

I. II.	I. $[I_2]_0 = 0.10 \text{ mol.l}^{-1}$ $D_I = 2.274 + 0.014$			II. $[I_2]_0 = 0.05 \text{ mol.l}^{-1}$ $D_I = 2.281$			III. $[I_2]_0 = 0.10 \text{ mol.l}^{-1}$ $D_I = 2.288$		
	II. $[C_5H_5N]_0 = 0.10 \text{ mol.l}^{-1}$ $D_{II} = 2.274 + 0.061$			III. $[C_5H_5N]_0 = 0.20 \text{ mol.l}^{-1}$ $D_{II} = 2.396$			IV. $[C_5H_5N]_0 = 0.05 \text{ mol.l}^{-1}$ $D_{II} = 2.304$		
	$D_{\text{exp}} - D_S$	ΔD_{exp}	ΔD_{calc}	$D_{\text{exp}} - D_S$	ΔD_{exp}	ΔD_{calc}	$D_{\text{exp}} - D_S$	ΔD_{exp}	ΔD_{calc}
0.00	0.014	-	-	0.007	-	-	0.014	-	-
0.10	0.065	0.046	0.043	0.090	0.071	0.069	0.039	0.023	0.021
0.20	0.108	0.085	0.082	0.142	0.112	0.112	0.058	0.041	0.042
0.30	0.146	0.118	0.116	0.165	0.124	0.125	0.081	0.062	0.060
0.40	0.172	0.139	0.140	0.173	0.120	0.119	0.098	0.077	0.076
0.50	0.185	0.148	0.149	0.168	0.104	0.105	0.110	0.088	0.088
0.60	0.180	0.138	0.140	0.162	0.086	0.087	0.117	0.093	0.092
0.70	0.162	0.115	0.116	0.153	0.066	0.067	0.110	0.085	0.085
0.80	0.135	0.084	0.082	0.144	0.045	0.045	0.093	0.066	0.066
0.90	0.102	0.046	0.043	0.135	0.024	0.023	0.066	0.038	0.038
1.00	0.061	-	-	0.122	-	-	0.030	-	-
composition du complexe : $C_5H_5N.I_2$; $K_{AB} = 80 \text{ mol}^{-1}.l$									

B. Calcul des moments dipolaires des constituants et du complexe

C_5H_5N	$\mu_A = 0.062 \text{ l}$	$D'_A = 4.56$	$\mu_A = 0.9 \text{ D}$	(Fig. 29)
$C_5H_5N.I_2$	$\mu_B = 0.081 \text{ l}$	$D'_B = 9.78$	$\mu_B = 2.34 \text{ D}$	(Fig. 14)
	$\mu_{AB} = 0.143 \text{ l}$	$D'_{AB} = 41.50$	$\mu_{AB} = 6.82 \text{ D}$	

Tableau XII

Etude de quelques associations par liaison hydrogène.

Interaction des acides carboxyliques et du phénol
avec certains composés basiques

Les quatre premiers exemples sont présentés de manière détaillée ; la première colonne donne la fraction volumétrique de la solution contenant l'acide à la concentration indiquée en tête. La seconde présente la fonction d'excès de la constante diélectrique déterminée expérimentalement : $\Delta D = D_{\text{exp}} - D_{\text{th}}$. Les troisième et quatrième colonnes indiquent la contribution du complexe mixte et du dimère à la fonction d'excès, dont la valeur calculée de la sorte (5^e colonne) doit être comparée à la valeur expérimentale (2^e colonne). $T = 25^\circ \text{C}$.

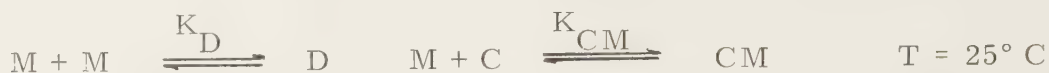
1. $\left[\text{CH}_3\text{COCH}_3 \right]_0 = 0.20 \text{ mol. l}^{-1}$ $\left[\text{CCl}_3\text{COOH} \right]_0 = 0.20 \text{ mol. l}^{-1}$				2. $\left[\text{CH}_3\text{COCH}_3 \right]_0 = 0.40 \text{ mol. l}^{-1}$ $\left[\text{CCl}_3\text{COOH} \right]_0 = 0.10 \text{ mol. l}^{-1}$					
Y_{II}	ΔD_{exp}	$\delta_{\text{CM}}^{\text{X}_{\text{CM}}}$	$\delta_{\text{D}}(\bar{C}_{\text{D}}^{\text{Y}_{\text{II}}-\text{X}_{\text{D}}})$	ΔD_{cal}	Y_{II}	ΔD_{exp}	$\delta_{\text{CM}}^{\text{X}_{\text{CM}}}$	$\delta_{\text{D}}(\bar{C}_{\text{D}}^{\text{Y}_{\text{II}}-\text{X}_{\text{D}}})$	ΔD_{cal}
0.10	0.031	0.023	0.007	0.030	0.10	0.015	0.011	0.003	0.014
0.20	0.060	0.044	0.014	0.058	0.20	0.028	0.023	0.006	0.029
0.30	0.088	0.064	0.021	0.085	0.30	0.044	0.034	0.009	0.043
0.40	0.108	0.080	0.027	0.107	0.40	0.057	0.045	0.012	0.057
0.50	0.117	0.085	0.032	0.117	0.50	0.071	0.056	0.014	0.070
0.60	0.110	0.077	0.031	0.108	0.60	0.082	0.065	0.017	0.082
0.70	0.090	0.061	0.026	0.087	0.70	0.089	0.071	0.019	0.090
0.80	0.063	0.042	0.019	0.061	0.80	0.084	0.066	0.019	0.085
0.90	0.032	0.022	0.010	0.032	0.90	0.054	0.039	0.013	0.052

Tableau XII (suite 1)

3.					4.				
$\left[\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \right]_{\text{O}} = 0.20 \text{ mol. l}^{-1}$ $\left[\text{CCl}_3\text{COOH} \right]_{\text{O}} = 0.20 \text{ mol. l}^{-1}$					$\left[\text{CH}_3\text{CN} \right]_{\text{O}} = 0.40 \text{ mol. l}^{-1}$ $\left[\text{CCl}_3\text{COOH} \right]_{\text{O}} = 0.10 \text{ mol. l}^{-1}$				
Y_{II}	ΔD_{exp}	$\delta_{\text{CM}}^{\text{X}_{\text{CM}}}$	$\delta_{\text{D}}(\bar{\text{C}}_{\text{D}}^{\text{Y}_{\text{II}}-\text{X}_{\text{D}}})$	ΔD_{cal}	Y_{II}	ΔD_{exp}	$\delta_{\text{CM}}^{\text{X}_{\text{CM}}}$	$\delta_{\text{D}}(\bar{\text{C}}_{\text{D}}^{\text{Y}_{\text{II}}-\text{X}_{\text{D}}})$	ΔD_{cal}
0.10	0.028	0.021	0.007	0.028	0.10	0.014	0.012	0.003	0.015
0.20	0.054	0.041	0.014	0.055	0.20	0.028	0.024	0.006	0.030
0.30	0.079	0.060	0.021	0.081	0.30	0.043	0.035	0.008	0.043
0.40	0.103	0.075	0.028	0.103	0.40	0.055	0.045	0.011	0.056
0.50	0.111	0.080	0.032	0.112	0.50	0.065	0.052	0.013	0.065
0.60	0.106	0.073	0.031	0.104	0.60	0.071	0.056	0.015	0.071
0.70	0.086	0.058	0.027	0.085	0.70	0.069	0.054	0.015	0.069
0.80	0.062	0.039	0.019	0.058	0.80	0.059	0.045	0.013	0.058
0.90	0.032	0.020	0.010	0.030	0.90	0.037	0.026	0.009	0.035
$\left[\text{CH}_3\text{COCH}_3 \right]_{\text{O}} = 0.40$ $\left[\text{CF}_3\text{COOH} \right]_{\text{O}} = 0.10$					$\left[\text{HCON}(\text{CH}_3)_2 \right]_{\text{O}} = 0.40$ $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \right]_{\text{O}} = 0.10$				
Y_{II}	ΔD_{exp}	ΔD_{cal}	ΔD_{exp}	ΔD_{cal}	Y_{II}	ΔD_{exp}	ΔD_{cal}	ΔD_{exp}	ΔD_{cal}
0.10	0.017	0.018	0.0172	0.0175	0.10	0.023	0.025	0.024	0.024
0.20	0.036	0.036	0.0291	0.0293	0.20	0.048	0.048	0.045	0.045
0.30	0.054	0.053	0.0334	0.0342	0.30	0.068	0.068	0.059	0.060
0.40	0.072	0.071	0.0339	0.0340	0.40	0.072	0.073	0.061	0.062
0.50	0.089	0.087	0.0306	0.0310	0.50	0.067	0.067	0.055	0.054
0.60	0.105	0.103	0.0267	0.0268	0.60	0.044	0.040	0.035	0.033
0.70	0.115	0.115	0.0220	0.0219	0.70				
0.80	0.111	0.111	0.0154	0.0158	0.80				
0.90	0.070	0.067	0.0081	0.0082	0.90				

Tableau XIII

Association d'un soluté sujet à la dimérisation avec un second constituant
 Etude des systèmes par mesure de la constante diélectrique des solutions



1. Solvant : Benzène

M	C	K_D	δ_D	K_{CM}	δ_{CM}	D'_{CM}	ϵ_{CM}	n_{CM}^2	μ_{CM}
CCl_3COOH	$(C_2H_5)_2O$	7.0	1.28	140	1.09	11.68	0.203	2.08	4.19
"	$(CH_3)_2CO$	"	"	120	1.18	18.55	0.172	2.12	5.08
"	CH_3CN	"	"	20	1.41	25.75	0.151	2.13	5.70
"	CH_3NO_2	"	"	1.0	0.70	19.40	0.152	2.17	4.87
"	CH_3COOCH_3	"	"	50	0.96	13.27	0.178	2.11	4.28
"	$CH_2ClCOOCH_3$	"	"	10	0.64	13.30	0.186	2.19	4.33
"	$CHCl_2COOCH_3$	"	"	2.5	0.40	10.85	0.202	2.22	3.96
"	CCl_3COOCH_3	"	"	1.0	0.31	9.68	0.218	2.24	3.82
CF_3COOH	$(CH_3)_2CO$	3.5	1.80	150	1.52	24.45	0.150	1.80	5.76
$CHCl_2COOH$	"	21	1.13	60	0.70	17.28	0.157	2.09	4.70
$CH_2ClCOOH$	"	110	1.21	25	0.20	16.22	0.140	2.03	4.34
C_6H_5OH	$(CH_3)_2NCOH$	0.65	-0.46	70	1.32	21.93	0.179	2.34	5.56
"	C_5H_5N	"	"	30	1.33	14.40	0.182	2.46	4.34
"	$(CH_3)_2CO$	"	"	11	0.51	12.23	0.175	2.25	3.93
"	$(n-C_3H_7)_3N$	"	"	7.3	1.00	6.66	0.291	2.22	3.41
"	$C_6H_5NCH_3$ C_6H_5NHCO	"	"	10	1.82	-	-	-	-

2. Solvant : Cyclohexane

CCl_3COOH	$(C_2H_5)_2O$	1500	1.12	1600	0.85	9.95	0.203	2.08	3.94
-------------	---------------	------	------	------	------	------	-------	------	------

Tableau XIV

Etude spectrophotométrique des associations du phénol

La concentration en phénol (A) sous forme monomère (M) est donnée par l'intensité de la bande d'absorption de la fonction hydroxyle ($3\,560\text{ cm}^{-1}$). Le coefficient d'extinction du monomère est celui que le phénol présente à faible concentration. Solvant : benzène ; $T = 25^\circ\text{C}$; concentrations en mol.l^{-1} .

$$E = \log \frac{I_0}{I} \quad ; \quad l = 0.0215\text{ cm} \quad ; \quad \epsilon_M = 142\text{ mol}^{-1}.\text{l.cm}^{-1}$$

A. Dimérisation du phénol

La dimérisation du phénol se manifeste par l'écart à la loi de BEER-LAMBERT :

$$K_D = \frac{X_D}{X_M^2} \quad (\text{en mol}^{-1}.\text{l})$$

$10^2 C_A$	E	$10^2 X_M$	$10^2 X_D$	K_D
0.00	-	-	-	-
2.00	0.056	-	-	-
4.00	0.121	-	-	-
6.00	0.176	-	-	-
8.00	0.230	7.54	0.23	0.40
10.00	0.273	8.95	0.52	0.65
12.00	0.320	10.50	0.75	0.68
16.00	0.410	13.45	1.27	0.70
20.00	0.484	15.85	2.07	0.82
24.00	0.574	18.80	2.60	0.73
28.00	0.664	21.75	3.12	0.66
32.00	0.736	24.15	3.92	0.67
36.00	0.824	27.00	4.50	0.61
40.00	0.912	29.90	5.05	0.56
				$\overline{K_D} = 0.65$

A. Système : Benzène - Propionitrile - Cyclohexane Réaction : $(C_2H_5)_3N + CH_3I$ à $20^\circ C$

Fonction	S	Y							Z
		0	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$10^2(k_2)_{exp}$	C_6H_6	7.50	17.1	27.0	45.3	74.7	93.7	105.1	112.5
$10^2 f_d$	C_6H_6	7.50	6.20	5.15	3.55	1.60	0.60	0.20	~ 0
$10^2 f_\mu$	C_6H_{12}	~ 0	0.86	2.02	5.18	15.4	33.0	62.7	112.5
$(\Delta k_d)_{exp}$	C_6H_6	1.918	-	1.462	1.140	0.680	0.419	0.244	0.150
χ_μ°	C_6H_6	14.45	12.60	10.90	8.33	4.81	2.88	1.65	1.00
$10^2(k_2)_{cal}$	C_6H_6	7.50	17.1	27.2	46.6	73.6	95.6	103.5	112.5

B. Système : α -Méthyl-naphthalène - Propionitrile - CyclohexaneRéaction : $(n-C_3H_7)_3N + CH_3I$ à $20^\circ C$

$10^2(k_2)_{exp}$	$CH_3C_{10}H_7$	18.3	25.3	30.4	36.4	38.9	35.9	32.2	28.3	C_2H_5CN
$10^2 f_d$	$CH_3C_{10}H_7$	18.3	13.2	9.90	5.60	1.75	0.55	0.11	~ 0	C_6H_{12}
$10^2 f_\mu$	C_6H_{12}	~ 0	0.20	0.49	1.27	3.30	7.10	14.7	28.3	C_2H_5CN
$(\Delta k_d)_{exp}$	$CH_3C_{10}H_7$	1.540	-	0.963	0.689	0.351	0.177	0.083	0.038	C_6H_{12}
χ_μ°	$CH_3C_{10}H_7$	72.8	52.5	39.4	24.2	11.1	5.00	2.21	1.00	C_6H_{12}
$10^2(k_2)_{cal}$	$CH_3C_{10}H_7$	18.3	23.9	29.4	36.3	38.4	36.0	32.7	28.3	C_2H_5CN

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux

- BARRIOL (J.). - Les moments dipolaires, Gauthier-Villars, Paris (1957).
- BÖTTCHER (C. J. F.). - Theory of electric polarisation, Elsevier, Amsterdam (1952).
- DEBYE (P.). - Polar molecules, Chem. Catal., New York (1929). Discussion of the Farad. Soc., 42 A (1946).
- FRÖHLICH (H.). - Theory of dielectrics, Clarendon Press, Oxford (1958).
— J. Chim. phys. (Réunion de la Société de Chimie Physique), 61, 125 à 173 (1964).
- LE FEVRE (R. J. W.). - Dipole moments, Methuen, London (1964).
- LUMBROSO (H.). - Les propriétés électriques des molécules, C. D. U. Paris (1960).
- SMITH (J. W.). - Electric dipole moments, Butterworths, London (1955).
- SMYTH (C. P.). - Dielectric behavior and structure, Mc Graw-Hill, New York (1955).

REFERENCES

- (1) HILDEBRAND (J. H.) et SCOTT (R. L.). - Regular Solutions, Prentice-Hall, New Jersey (1962).
- (2) HARNED (H. S.) et OWEN (B. B.). - The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, Rheinhold, New York, (1958).
- (3) FUOSS (R. M.) et KRAUS (C. A.). - J. am. chem. Soc., 55, 1019 (1933).
- (4) KOSOWER (E. M.). - J. am. chem. Soc., 80, 3253 (1958).
- (5) JOSIEN (M. L.) et LASCOMBE (J.). - J. chim. phys., 52, 162 (1955).
- (6) LASCOMBE (J.), HAURIE (M.) et JOSIEN (M. L.). - J. Chim. phys., 59, 1233 (1962).
BELLAMY (L. J.) et alias. - Trans. Farad. Soc., 55, 14, (1959); 53, 1678 (1959).
- (7) BUCKINGHAM (A. D.), SCHAEFER (T.) et SCHNEIDER (N. G.). - J. chem. phys., 32, 1218 (1968);
FONTAINE (B.), CHENON (M. T.) et LUMBROSO-BADER (N.). - J. chim. phys., 63, 1075 (1966).
- (8) REICHARDT (C.). - Angew. Chem. Internat. Edit. 4, 29 (1965).
- (9) JUNGERS (J. C.), SAJUS (L.), de AGUIRRE (I.) et DECROOCQ (D.). - L'analyse cinétique de la transformation chimique, Tome II, Technip, Paris, (1968).
- (10) CHRISTIANSEN (J. A.). - Z. phys. Chem., 113, 35 (1924).
BRÖNSTED (J. N.). - Z. phys. Chem., 115, 337 (1925).
- (11) KIRKWOOD (J. G.). - J. chem. phys., 2, 351 (1934).
- (12) BAUER (E.) et MAGAT (M.). - J. Phys. Radium, 9, 319 (1938).
- (13) GLASSTONE (S.), LAIDLER (K. J.) et EYRING (H.). - The theory of rate processes, Mc Graw-Hill, New York (1941).
- (14) ECKERT (C. A.). - Ind. Engin., Chem., 59, n° 9, 20 (1967).
- (15) LASSAU (Ch.). - Thèse de Doctorat, Louvain (1964).
LASSAU (Ch.) et JUNGERS (J. C.). - Bull. Soc. Chim., 2678 (1968).
- (16) DROUGARD (Y.). - Thèse de Doctorat, Louvain (1968).
DROUGARD et DECROOCQ (D.). - Bull. Soc. Chim., à paraître.

- (17) NEYENS (A. H.) - Bull. Soc. Chim., 719 (1961).
 PERSOONS (A.) et JUNGERS (J. C.). - Bull. Soc. chim., à paraître.
- (18) MARTINO (C.). - Thèse de Doctorat, Louvain (1965).
- (19) SHEKA (L. A.). - C. A., 54, 1800 2 (1960).
- (20) DECROOCQ (D.). - Bull. Soc. chim., 127 (1964).
- (21) SILBERSTEIN (L.). - Wiedh. Ann., 56, 661 (1885).
 OSIPOV (O. A.) - Zhur. Fiz. Khim., 31, 1542 (1957).
- (22) KOBROSERDOV (D. K.). - J. Russ. phys. chem. Soc., 44, 396 et 679 (1912).
 KERR (R. N.). - J. Chem. Soc., 2796 (1926)
 ROLLINSKI (J.). - Phys. Z., 29, 659 (1928).
- (23) LAURENT (P.). - Ann. de Chimie, (11), 10, 397 (1938).
- (24) MILLER (G. G.) et MAASS (O.). - Can. J. chem., 38, 1606 (1960).
- (25) OSTER (G.). - J. am. chem. Soc., 68, 2036 (1949) ; Bull. Soc. Chim., 353 (1949).
- (26) FRANCK (F. C.). - Disc. Farad. Soc., 42 A, 19 (1946).
- (27) DEBYE (P.). - Physik Z., 13, 97 (1912) ; Handbuch der Radiologie, Leipzig, VI, 597 (1925).
- (28) DEBYE (P.). - Polar Molecule, Dover, New York, (1929).
- (29) ONSAGER (L.). - J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
- (30) KIRKWOOD (J. G.). - J. chem. Phys., 7, 911 (1939) ; Dis. Farad. Soc., 42 A, 7 (1946).
- (31) DECROOCQ (D.) et JUNGERS (J. C.). - C. R. Acad. Sci., 252, 1454 (1961).
- (32) ROWLINSON (J. S.). - Liquid and Liquid Mixtures, Butterworths, London (1959).
- (33) de WOOT (Ch.) et SAJUS (L.). - Bull. Soc. Chim., 1197 (1963).
- (34) LECAT (M.). - Tables azéotropiques, Bruxelles, (1949).
- (35) WILSON (G. M.). - J. am. chem. Soc., 86, 127 (1964).
- (36) de LOOR (G. P.). - Arch. Sci. (Genève), 9, 37 (1956).
- (37) REYNOLDS (J. A.) et HOUGH (J. M.). - Arch. Sci., (Genève) 9, 34 (1956) ;
 Proc. phys. Soc., 70 B, 769 (1957).
- (38) DECROOCQ (D.). - Thèse de Doctorat, Louvain (1961).
- (39) KUBO (M.) et NAKAMURA (S.). - Bull. chem. Soc., Japan, 26, 318 (1953).

- (40) HANAI (T.), KOISUMI (N.) et GOTOH (R.). - Kolloid Z., 167, I, 41 (1959).
HANAI (T.) et GOTOH (R.). - Bull. Inst. Chem., Res. (Kyoto Univ.), 40, 240 (1962).
- (41) MATSUMURA (S.), NAIKI (T.) et FUJITA (K.). - C.A. 51, 6 250 (1957).
- (42) VOET (A.). - J. Phys. Chem., 66, 2 259 (1962).
- (43) WIENER (O.). - Abh. Sächs. Ges. (Akad.) Wies. 32, 509 (1876).
- (44) BRUGGEMAN (D.A.G.). - Ann. Phys. (Leipzig) 24, 636 (1935).
BÖTTCHER (C.J.F.). - Rec. Trav. Chim., Pays-Bas, 64, 47 (1945).
- (45) HIGUCHI (W.I.). - J. Phys. chem., 62, 649 (1958).
- (46) RENON (H.). - Thèse de Doctorat, Berkeley (1966).
- (47) QUINN (R.G.) et SMYTH (C.P.). - J. Chem. Phys., 39, 3 285 (1963);
41, 2 037 (1964).
- (48) SEMENCHENKO (V.K.) et ARKHANGELSKII (K.V.). - Zhur. fiz. Khim., 35, 927 (1961).
- (49) TIMMERMANS (J.). - The physico-chemical constants of binary systems, Interscience, New York, (1959).
- (50) MARYOTT (A.A.) et BUCKLEY (F.). - Table of dielectric constants and electric dipole moments in the gaseous state, N.B.S. Circular 537 (1953).
- (51) McCLELLAN (A.L.). - Tables of experimental dipole moments, Freeman, London (1963).
- (52) GROVES (L.G.) et SUGDEN (S.). - J. Chem. Soc., 1 094 (1934) ; 158 et 1 779 (1937).
- (53) SMITH (J.W.). - Electric dipole moments, Butterworths, London (1955).
- (54) SMYTH (C.P.). - Dielectric behavior and structure, Mc Graw-Hill, New York (1955).
- (55) LORENTZ (H.A.). - The theory of electrons, Leipzig (1909).
- (56) RAMAN (C.V.) et KRISHNAN (K.S.). - Proc. Roy. Soc., 117 A, 589 (1928).
- (57) JATKAR (S.K.K.) et alia. - J. Indian Inst. Sci., 28 A, 1 (1946).
SYRKIN (Y.K.). - C.A. 37, 2 628 (1943).
- (58) BUCKINGHAM (A.D.) et LE FEVRE (R.J.W.). - J. chem. Soc., 1932 (1952).
- (59) MANDEL (M.). - Bull. Soc. Chim., 1 018 (1955).

- (60) FRÖHLICH (H.) - Trans. Farad. Soc., 44, 238 (1948) ; Theory of dielectrics, Clarendon Press, Oxford (1958).
- (61) BUCKINGHAM (A. D.) - Proc. Roy. Soc., A 238, 235 (1956).
- (62) OSTER (G.) et KIRKWOOD (J. G.) - J. Chem. Phys., 11, 175 (1943).
- (63) SEYBOLD (P.) et GOUTERMAN (M.) - Chem. Rev., 65, 413 (1965).
- (64) SICOTTE (Y.) - J. chim. phys., 64, 583 (1967).
- (65) PROCK (A.) et Mc CONKEY (G.) - Topics in chemical physics. Elsevier, Amsterdam (1962).
- (66) LE FEVRE (R. J. W.) et SULLIVAN (E. P. A.) - J. chem. Soc., 2873 (1954).
- (67) MOELWYN-HUGUES. - The kinetics of reactions in solutions, University Press, Oxford (1947).
BARROW (G. M.) - Physical chemistry, Mc Graw-Hill, New York (1961).
- (68) SCHOLTE (Th. G.) - Physica, 15, 437 (1949).
- (69) FROOD (D. G.) et DEKKER (A. J.) - J. Chem. phys. 20, 1030 (1952).
- (70) ABOTT (J. A.) et BOLTON (H. C.) - Trans. Farad. Soc., 48, 422 (1952).
- (71) BUCKINGHAM (A. D.) - Trans. Farad. Soc., 49, 881 (1953) ; 52, 1551 (1956).
- (72) BUCKLEY (F.) et MARYOTT (A. A.) - J. Res. Nat. Bur. Standards, 53, 229 (1954).
- (73) SCHOLTE (Th. G.) - Physica, 15, 451 (1949).
- (74) SCHOLTE (Th. G.) - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 70, 50 (1951).
ROSS (I. G.) et SACK (R. A.) - Proc. phys. Soc., B 63, 893 (1950).
- (75) WEAVER (J. R.) et PARRY (R. W.) - Inorg. Chem., 5, 703 (1966).
- (76) KERR (J.) - Phil. Mag., 50, 337 et 446 (1875).
CHARNEY (E.) et HALFORD (R. S.) - J. chem. Phys., 29, 221 (1958).
- (77) STRATTON (J. A.) - Electromagnetic Theory, Mc Graw-Hill, New York (1941).
- (78) DURAND (E.) - Electrostatique, Tome I, Masson, Paris, (1964).
- (79) PIEKARA (A.) - Acta phys. polonica, 10, 37 (1950) ; 10, 108 (1950).
- (80) PIEKARA (A.) et KIELICH (S.) - J. chem. Phys., 29, 1297 (1958).
- (81) RAO (D. A. A. S.) - Trans. Farad. Soc., 54, 954 (1958).
- (82) LE FEVRE (R. J. W.) et LE FEVRE (C. G.) - J. chem. Soc., 4041 (1953) ; Rev. Pure Appli. Chem., 5, 261 (1955).

- (83) BOTTCHER (C. J. F.). - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 64, 360 (1945).
- (84) STUART (H.). - Die Struktur des freien Moleküls, Springer Verlag, Berlin (1952).
- (85) SMITH (J. W.). - Trans. Farad. Soc., 48, 802 (1952).
CORDES (A. W.). - Univ. Microfilms (Ann. Arbor, Mich.) Order n° 60-3894.
- (86) MYERS (R. T.) et SUN (V. M. L.). - J. phys. Chem., 70, 3 217 (1966).
- (87) LUMBROSO (H.). - Bull. Soc. Chim., 643 (1955) ; voir également la série d'articles parus depuis cette date dans le Bulletin de la Société Chimique de France, sous le titre : "Effets inductifs et mésomères dans les molécules organiques substituées".
- (88) GUGGENHEIM (E. A.). - Trans. Farad. Soc., 45, 714 (1949) ; 47, 573 (1951).
HEDESTRAND (G.). - Z. Physik. Chem., B2, 428 (1929).
HALVERSTADT (J. F.) et KUMLER (W. D.). - J. am. chem. Soc., 64, 2 988 (1942).
- (89) FRANCHINI (P. F.). - Trans. Farad. Soc., 63, 2 610 (1967).
COHEN-HENRIQUEZ (P.). - Thèse de Doctorat, Delft (1935).
- (90) HIGASI (K.). - Bull. Inst. Phys. Chem. Res., (Tokyo); 22, 805 (1943).
- (91) MÜLLER (H. F.). - Physik Z., 34, 689 (1933) ; 35, 346 (1934).
- (92) GOSS (F. R.). - J. chem. Soc., 502 (1935) ; 1915 (1937) ; 732 (1940).
- (93) BARCLAY (G. A.) et LE FEVRE (R. J. W.). - J. Chem. Soc. 556 (1950).
- (94) WEIGLE (J.). - Helv. phys. Acta, 6, 68 (1933).
FRANCK (F. C.). - Proc. Roy. Soc., A 152, 171 (1932).
- (95) HIGASI (K.). - Bull. Inst. phys. chem. Res., Japan, 28, 284 (1936).
- (96) HARRIS (F. E.) et ALDER (B. J.). - J. Chem. phys., 21, 1 031 (1953).
HARRIS (F. E.) et BRUSH (S. G.). - J. am. chem. Soc., 78, 1 280 (1956).
- (97) BRIEGLEB (G.). - Elektronen donator acceptor komplexe, Springer Verlag, Berlin (1961).
- (98) FAIRBROTHER (F.). - J. chem. Soc., 1 051 (1948).
KORTÜM (G.) et WALZ (H.). - Z. Elektrochem., 57, 73 (1953).
BROWSELL (W. L.) et PRICE (A. H.). - Chem. Soc., Spec. Publ., 20, 83 (1966).
- (99) WEISBECKER (A.). - J. chim. phys., 64, 1430 (1967).
- (100) KOBER (F.). - Univ. Microfilms (Ann Arbor Mich.), Order n° 64-10-390.

- (101) de MAINE (P. A. D.), de MAINE (M. M.) et GOBLE (A. G.). - Trans. Farad. Soc., 427. (1957).
TAFT (R. W.), KLINGENSMITH (G. B.) et EHRENSON (S.). - J. am. chem. Soc., 87, 3 620 (1965).
- (102) BROT (C.). - J. chim. phys., 61, 139 (1964).
BUCKLEY (F.). - J. Res. Nat. Bur. Standards, 61, 325 (1958).
- (103) BOUD (A. H.) et SMITH (J. W.). - J. Chem. Soc., 4 507 (1956).
LIEBAERT (R.), LEBRUN (A.) et LEROY (Y.). - C. R. Acad. Sci., 253, 2 496 (1961).
- (104) PIMENTEL (C. G.) et Mc CLELLAN (A. L.). - The Hydrogen Bond, Freeman, London (1960).
HÄDZI (D.). - Hydrogen Bonding, Pergamon Press, New York, (1959).
- (105) VAN ESBROECK (J. P. F.). - Thèse de Doctorat, Leuven (1964).
CONSTANT (E.). - Thèse de Doctorat, Lille (1962).
CONSTANT (E.) et LEBRUN (A.). - J. Chim. phys., 61, 163 (1964).
- (106) MIZUSHIMA (S.) et MORINO (Y.). - Bull. chem. Soc. Japan, 17, 94 (1942).
WATANABE (I.) et alias. - J. chem. Soc. Japan, 64, 962 (1943).
- (107) LE FEVRE (R. J. W.) et ORR (B. J.). - Austral. J. chem., 17, 1 098 (1964).
FUJISHIRO (B.) et KIMURA (K.). - Bull. chem. Soc. Japan, 32, 1 237 (1959).
- (108) KAGARISE (R. E.) et RANK (D. H.). - Trans. Farad. Soc., 48, 394 (1952).
- (109) MIZUSHIMA (S.) et alias. - J. chem. Phys., 17, 591 (1949).
MORINO (Y.) et alias. - J. chem. Phys., 18, 754 (1950).
- (110) MIZUSHIMA (S.). - Structure of molecules and internal rotation, Academic Press, New York, (1954).
- (111) GLASSTONE (S.). - Trans. Farad. Soc., 33, 200 (1937).
VAN SANTEN (J. H.). - Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 62, 222 (1943).
- (112) LEPRINCE (P.) et JUNGERS (J. C.). - C. R. Acad. Sci., 243, 2 071 (1956).
- (113) OSIPOV O. A. et alias. - J. gen. chem. USSR, 26, 343 (1956) ; 27, 1 502 (1957).
- (114) HUYSKENS (P.). - Revue des questions scientifiques, 379 (1960).
- (115) BRUSSET (H.), DUBOC (Cl.) et COPPEL (A. M.). - Bull. Soc. chim., 1 203 (1966).

- (116) LOISELEUR (H.), MERLIN (J.C.) et PARIS (R.A.). - J. Chim. phys., 62, 1380 (1965); 64, 635 (1967).
- (117) BRANDT (A.A.), et SHAKHPARONOV (M.I.). - C.A. 49, 7308 (1955).
HURVIC (J.). - Bull. Soc. chim., 2212 (1961).
- (118) MEEUSSEN (E.), DEBEUF (C.) et HUYSKENS (P.). - Bull. Soc. chim. Belges, 76, 145 (1967).
- (119) BRUSSET (H.). - J. Chim. phys., 61, 67 (1964).
- (120) VAN HUONG (P.) et LASCOMBE (J.). - J. Chim. phys., 63, 892 (1966).
- (121) COSYNS (J.) et JUNGERS (J.C.). - Bull. Soc. chim., 2222 (1962).
MECKE (R.). - Z. Elektrochem., 52, 269 (1948).
- (122) RACZY (L.), CONSTANT (E.) et LEBRUN (A.). - J. Chim. phys., 64, 1180 (1967).
- (123) HUYSKENS (P.), HENRY (R.) et GILLEROT (G.). - Bull. Soc. chim., 720 (1962).
CLERBAUX (Th.) et ZEEGERS-HUYSKENS (Th.). - Bull. Soc. chim., Belges, 75, 366 (1966).
- (124) MECKE (R.) et REUTER (A.). - Z. Naturforsch., 4 a, 368 (1949).
- (125) RACZY (L.), CONSTANT (E.), et MORIAMEZ (M.). - Proc. Colloq. Ampère, 11, 321 (1962).
- (126) HOFFMANN (E.G.). - Z. phys. Chem., B 53, 179 (1943).
MORIAMEZ (M.), RACZY (L.), CONSTANT (E.) et LEBRUN (A.). - J. chim. Phys., 61, 146 (1964).
- (127) LE FEVRE (R.J.W.) et VINE (H.). - J. chem. Soc., 1795 (1938).
- (128) THYRION (F.) et DECROOCQ (D.). - C.R. Acad. Sci., 260, 2797 (1965).
- (129) POHL (H.A.), HOBBS (M.E.) et GROSS (P.M.). - J. chem. Phys., 9, 408 (1941).
MARYOTT (A.A.), HOBBS (M.E.), GROSS (P.M.). - J. am. chem. Soc., 71, 1671 (1949).
- (130) LEPAGE (J.), JUNGERS (J.C.). - C.R. Acad. Sci., 246, 2471 (1958).
DAVIES (M.) et GRIFFITHS (D.M.L.). - Z. phys. chem., N.F., 2, 353 (1955).
- (131) CALVET (M.) et PAOLI (Ch.). - C.R. Acad. Sci., 257, 3376 (1963).
- (132) GUILLERM (S.). - Thèse de Doctorat, Louvain (1963).
- (133) MOELWYN-HUGUES (E.A.) et alias. - J. chem. Soc., 850 (1940); 1249 (1951).

- (134) HARRIS (J. T.) et HOBBS (M. E.). - J. am. chem. Soc., 76, 1419 (1954).
 SATCHELL (D. P. N.) et WARDELL (J. L.). - Trans. Farad. Soc., 61, 1199 (1965).
 BARROW (G. M.) et YERGER (E. A.). - J. am. chem. Soc., 76, 5248 (1954).
- (135) PAOLI (Ch.) et JUNGERS (J. C.). - Bull. Soc. Chim., 1611 (1965).
- (136) TAFT (R. W.). - Steric effect in organic Chemistry, (M. Newmann édit.), Wiley, New York, (1956).
- (137) KARLE (J.) et BROCKWAY (O.). - J. am. chem. Soc., 66, 574 (1944).
 MARTIN (D. L.) et ROSSOTI (F. J. C.). - Proc. chem. Soc., 73, (1961).
- (138) SCHLÄFER (H. L.). - Komplexbildung in Lösung, Springer Verlag, Berlin (1961).
- (139) ROSSOTI (F. J. C.) et ROSSOTI (H.). - The Determination of Stability Constants, Mc Graw Hill, New York, (1961).
- (140) FEW (A. V.) et SMITH (J. W.). J. chem. Soc., 2781 (1949).
 CLEVERDON (D.), COLLINS (G. B.) et SMITH (J. W.). - J. chem. Soc., 4499 (1956).
 SMITH (J. W.). - J. Chim. phys., 61, 125 (1964).
- (141) GOMEL (M.) et LUMBROSO (H.). - Bull. Soc. Chim. 2206 et 2212 (1962).
 LUMBROSO (H.). J. Chim. phys., 61, 132 (1964).
- (142) JOB (P.). - Ann. de Chimie (10), 9, 113 (1928).
- (143) CHRETIEN (A.) et LAURENT (P.). - C.R. Acad. Sci., 195, 792 (1932); 199, 639 (1934).
- (144) REID (C.) et MULLIKEN (R. S.). - J. am. chem. Soc., 76, 3869 (1954).
- (145) SOBCZYK (L.) et BUDZISZCWSKI (L.). - Roczniki. Chem., 40, 901 (1966).
 KOBINATA (S.) et NAGAKURA (S.). - J. am. chem. Soc., 88, 3905 (1966).
- (146) GLASSTONE (S.). - Physical Chemistry, Mc Millan, London (1960).
- (147) AFFSPRING (H. E.), CHRISTIAN (S. D.) et MELNICK (A. M.). - Spectrochim. Acta, 20, 285 (1964).
- (148) DECROOCQ (D.). - Résultats inédits.
- (149) BISHOP (R. J.) et SUTTON (L. E.). - J. chem. Soc., 6100 (1964).
- (150) PINOT (J.) et DECROOCQ (D.). - Résultats inédits.
- (151) GRAMSTAD (T.). - Acta Chem. Scand., 16, 807 (1962).
 WHETSEL (K. B.) et KAGARISE (R. E.). - Spectrochim. Acta, 18, 315 (1962).

- (152) NEEL (J.), PINEAU (P.) et QUIVARON (Ch.). - J. Chim. phys., 62, 37 (1965).
CRUEGE (F.), PINEAU (P.) et LASCOMBE (J.). - J. Chim. phys., 64, 1 161 (1967).
- (153) CHABANEL (M.) et BONNET (P.). - J. Chim. phys., 61, 1 179 (1964).
- (154) GRUNWALD (E.) et COBURN (W.C.). - J. am. chem. Soc., 80, 1 322 (1958).
- (155) KOLTHOFF (I. M.) et CHANTOONI (M. K.). - J. am. chem. Soc., 87, 1 004 (1965).
- (156) MENSCHUTKIN (N.). - Z. phys. chem., 6, 41 (1890).
- (157) PARKER (A. J.). - Quart. Rev., 16, 163 (1962).
BAEKELMANS (P.), GIELEN (M.) et NASIELSKI (J.). - Ind. chim. belge, 29, 1 265 (1964).
MADAULE-AUBRY (F.). - Bull. Soc. chim., 1456 (1966).
- (158) COX (H. E.). - J. chem. Soc., 119, 142 (1921).
- (159) HAWKINS (J. A.). - J. chem. Soc., 121, 1 170 (1922).
- (160) RICHARDSON (M.) et SOPER (R. G.). - J. chem. Soc., 802 (1927).
- (161) MUCHIN (G.), GINSBURG (R.) et MOISSEJEVA (C.). - J. chim. Ukraine, 2, 136 (1926).
- (162) BROWSTEIN (S.). - Can. J. chem., 38, 1 590 (1960).
- (163) DIMROTH (K.) et alias. - Liebig Ann. chem., 681, 1 (1963).
- (164) BROOKER (L. G. S.) et alias. - J. am. chem. Soc., 87, 2 443 (1963).
- (165) ALLERLHAND (A.) et SCHLEYER (P. R.). - J. am. chem. Soc., 85, 371 (1963).
- (166) DUBOIS (J. E.), GOETZ (E.) et BIENVENUE (A.). - Spectrochim. Acta, 20, 1 815 (1964).
- (167) GIELEN (M.) et NASIELSKI (J.). - J. organomet. chem., 1, 173 (1964).
- (168) GRUNWALD (E.) et WINSTEIN (S.). - J. am. chem. Soc., 70, 846 (1948).
- (169) BERSON (A.), HAMLET (Z.) et MUELLER (W. A.). - J. am. chem. Soc., 84, 297 (1962).
- (170) SMITH (S. G.), FAINBERG (A. H.) et WINSTEIN (S.). - J. am. Chem. Soc., 83, 618 (1961).
- (171) BERREBI (G.). - Résultats inédits.

- (172) VOROB'EV (N. K.) et TITOVA (G. H.). - Khim. i Khim. Teknol., 9, 218 (1966).
- (173) PICKLES (N. T. J.) et HINSHELWOOD (C. N.). - J. chem. Soc., 1353 (1936).
- (174) GRIMM (H. G.), RUF (H.) et WOLFF (H.). - Z. physik Chem., B 13, 301 (1931).
- (175) PINCOCK (R. E.). - J. am. chem. Soc., 86, 1820 (1964).
- (176) HALPERN (J.) et CHOCK (P. B.). - Proceedings Tenth Intern. Conf. on Coordination Chemistry, 135 (1967).
- (177) VERNIER (P.). - Thèse de Doctorat, Paris (1967).
- (178) KERFANTO (M.) et BARRIOU (B.). - C. R. Acad. Sci., 263, 948 (1966).

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

CINETIQUE DE CROISSANCE DES MICRO-ORGANISMES

Vu et approuvé :
Paris, le 7 février 1969
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

